



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

FELIPE MASCARENHAS DOS SANTOS SOARES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ALUMINATO DE ESTRÔNCIO
DOPADO VIA SOL-GEL MODIFICADO PARA APLICAÇÃO COMO
PIGMENTO CERÂMICO

São Cristóvão – Sergipe
Junho de 2016

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ALUMINATO DE ESTRÔNCIO DOPADO VIA SOL-GEL MODIFICADO PARA APLICAÇÃO COMO PIGMENTO CERÂMICO

FELIPE MASCARENHAS DOS SANTOS SOARES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO CORPO
DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE, COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS.

ORIENTADOR: DR. MÁRIO ERNESTO GIROLDO VALERIO

**São Cristóvão – Sergipe
Junho de 2016**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S676s Soares, Felipe Mascarenhas dos Santos
Síntese e caracterização do aluminato de estrôncio dopado via sol-gel modificado para aplicação como pigmento cerâmico / Felipe Mascarenhas dos Santos Soares ; orientador Mário Ernesto Giroldo Valerio. - São Cristóvão, 2016.
68 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Cerâmica. 2. Aluminatos. 3. Compostos de estrôncio. I. Valerio, Mário Ernesto Giroldo, orient. II. Título.

CDU 666.3:661.843

"SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ALUMINATO DE ESTRÔNCIO DOPADO VIA
SOL-GEL MODIFICADO PARA APLICAÇÃO COMO PIGMENTO CERÂMICO"

FELIPE MASCARENHAS DOS SANTOS SOARES

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE, COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio



Prof. Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende



Profa. Dra. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

JULHO/2016

Dedico este trabalho a Deus,
Único Rei e Senhor,
aos meus pais, Raimundo e Jô,
e ao meu irmão, Enéas.

AGRADECIMENTOS

“Que poderei retribuir ao Senhor Deus por tudo aquilo que Ele fez em meu favor?”

(Salmo 116)

De verdade, não há nada com o que eu possa retribuir a Deus por ter me sustentado até aqui com sua graça se não for com a oferta da minha vida em favor da evangelização? Agradeço a Deus por ter me ajudado até aqui, porque sempre tive a certeza de que tudo iria bem se na Sua vontade eu estivesse. Só Tu és, foi e sempre será, ó meu Deus! Bendito sejas para sempre.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Mário Ernesto G. Valerio, pela orientação atenta, disposta e competente de sempre, pela paciência, pelo acolhimento das minhas virtudes e dos meus defeitos. Sem dúvida acabo esse mestrado tendo aprendido muito com ele, científica e pessoalmente.

Obrigado aos meus pais, Raimundo e Jovelina, por nunca terem me faltado no amor, no amparo, no abraço, no consolo e no conforto. Não há presente maior de Deus do que minha família e sou muito grato a vocês por serem mesmo uma família presente para mim, juntamente com meu irmão, Enéas, a quem também agradeço muito pela oração, pelos ouvidos atentos, pelo cuidado, pela força. A minha madrinha, Amália, minha avó, Amélia, e meus afilhados, por acreditarem no meu potencial e estarem sempre comigo, o meu muito obrigado.

Obrigado aos amigos do grupo de pesquisa, para os quais muitas vezes gritei por ajuda, por terem tantas vezes me incentivado e me ajudado nesta eterna aventura do crescimento. Agradeço a Joyce (presentão de 2015 e 2016), Claudiane, Adriano, Giordano, Manassés, Jéssica, e todos os amigos do Departamento de Física que estiveram comigo nessa árdua luta, em especial a Iury, que dedicou horas e horas de medidas junto a mim no laboratório. Aos técnicos Cochiran e Claudinha, meus agradecimentos.

Aos meus amigos do P²CEM, em especial a Diego, Renata e Silmara, aos meus amigos da Comunidade Católica Shalom, meus formadores e autoridades, e a todos aqueles que estiveram comigo neste tempo, que tanto souberam ler o que eu não disse, entender o que eu não expliquei. Amizade é isso mesmo. Muito obrigado!

À Universidade Federal de Sergipe, ao Departamento de Física e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, com todos os seus professores, pela confiança e pela oportunidade de realizar este trabalho.

RESUMO

No presente trabalho, pós cerâmicos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} foram produzidos pelo método sol-gel proteico, uma rota de sol-gel modificada, que permite a formação do óxido em temperaturas mais baixas comparativamente a outros métodos. A sinterização a laser de CO_2 foi utilizada como método para tratamento térmico, eficiente na redução dos íons trivalentes de európio das amostras dopadas. A análise térmica dos precursores, realizada por meio de DTA e TG, revelou que a cristalização da fase SrAl_2O_4 acontece em aproximadamente 1060 °C. Por difratometria de raios X verificou-se a formação de fase monoclinica e hexagonal nas amostras caracterizadas antes e após a sinterização. A técnica de EDL revelou a presença de partículas nanométricas, micrométricas e aglomerados de partículas, resultado este que foi confirmado por imagens de MEV de amostras antes e após a sinterização. Micrografias da superfície de fratura de uma pastilha sinterizada a laser revelaram o alto grau de densificação possibilitado pelo tratamento térmico. Medidas de fotoluminescência revelaram que as amostras após a síntese e antes do tratamento térmico a laser apresentam emissão com coloração avermelhada, composta de picos estreitos de emissão característicos do Eu^{3+} e com emissão mais intensa quando as amostras são excitadas em 265 nm. O tratamento a laser promove a redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} e este efeito é confirmado pela presença de uma banda larga de emissão na região verde do espectro, com máximo de emissão obtido após excitação em 350 nm. O tempo de decaimento luminescente da amostra tratada termicamente chegou a alcançar aproximadamente 100 minutos. Por meio de medidas de FRX de fritas adquiridas, de DTA e TG de fritas, do pigmento e de misturas entre os dois, e da aplicação das misturas em placas cerâmicas foi possível observar boa compatibilidade em termos dos processos térmicos, o que aponta para um potencial uso do pigmento em placas de revestimento cerâmico.

Palavras-chave: Aluminato de estrôncio; Sol-gel proteico; Sinterização a laser

ABSTRACT

In the present work, Dy³⁺ co-doped SrAl₂O₄:Eu³⁺ was produced via proteic sol-gel method, a modified sol-gel route which allows the formation of oxides at lower temperatures than other methods. CO₂ laser sintering was used as a method for heat treatment, effective in reducing trivalent europium ions in doped samples. Thermal analysis of the precursors, performed by TG and DTA, revealed that the crystallization of SrAl₂O₄ phase occurs at approximately 1060 °C. By X-ray diffractometry of the samples characterized before and after sintering was verified monoclinic and hexagonal phases formation. DLS technique revealed the presence of nanosized and micrometric particles, and particle agglomerates, result which was confirmed by SEM images before and after sintering. Micrographs of the fracture surface of a sintered pellet revealed a high degree of densification caused by heat treatment. Photoluminescence measurements showed that the samples after synthesis and before the heat treatment with laser have reddish emission, composed of characteristic narrow emission lines from Eu³⁺ and more intense emission when the samples are excited at 265 nm. The laser treatment promotes the reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ and this effect is confirmed by the presence of a wide emission band in the green region of the spectrum with a maximum emission obtained after excitation at 350 nm. The luminescent decay time of the thermally treated sample was approximately 100 minutes. Via XRF measurements of acquired frits, DTA and TG of the frits, of the pigment and of mixtures of both, and via applications of the mixtures on ceramic plates it was noticed good compatibility in terms of thermal processes, that indicates that the pigment have a potential to be used in ceramic floor tiles.

Keywords: *Strontium aluminate; Proteic sol-gel; Laser sintering*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Exemplos de aplicações de materiais que exibem luminescência persistente e fosforescência. À esquerda: Sinalização de ambientes. No centro: Azulejo cerâmico. À direita: relógio com ponteiros luminescentes.	3
Figura 2.1 – Estrutura hexagonal do SrAl_2O_4	8
Figura 2.2 – Estrutura monoclinica do SrAl_2O_4 , estável a baixas temperaturas	8
Figura 2.3 – Principais aminoácidos que compõem a água de coco [49].....	12
Figura 2.4 – Representação da formação do sol no processo Sol-Gel Proteico a partir da reação do aminoácido Alanina com Cloreto de Estrôncio, onde há ancoragem do cátion metálico no grupo carboxila e formação de ácido clorídrico.	12
Figura 2.5 – Imagem da seção transversal de uma placa cerâmica obtida através de MEV (microscopia eletrônica de varredura) com visualização das camadas de suporte, engobe e esmalte que compõem a peça [68].....	17
Figura 3.1 – Xerogel do sistema estrôncio-alumínio, produto da secagem do gel por 4 horas a 100 °C	22
Figura 3.2 – Esquema demonstrativo da preparação das amostras de SrAl_2O_4 dopado via sol-gel proteico com posterior sinterização a laser.....	22
Figura 3.3 – Esquema do aparato experimental utilizado na sinterização a laser.	24
Figura 3.4 – Aplicação da mistura de pigmentos e fritas (1:1) sobre placa cerâmica a verde.	26
Figura 3.5 – Representação da difração de raios X em um cristal conforme a lei de Bragg [87].	28
Figura 3.6 – Exemplificação de resultados de DLS de distribuição do diâmetro hidrodinâmico em função do número (a), do volume (b) e da intensidade do espalhamento das partículas (c), considerando-se dois grupos de diferentes tamanhos em igual número [89].	32
Figura 3.7 – Equipamento <i>ZetaSizer Nano ZS</i> utilizado na análise de distribuição do tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz [90].	33
Figura 3.8 – Esquema de funcionamento de um microscópio para MEV.....	34
Figura 3.9 – Espectrofluorímetro <i>ISS PCI</i> . Locais onde ficam instalados: a) porta-amostra removível e de ângulos ajustáveis; b) conjunto de lentes; local onde é acoplado o espectrômetro ou a fotomultiplicadora; c) caminho óptico para otimização da luz de excitação; d) monocromador de excitação; e) lâmpada de xenônio (adaptado de [93]).....	36

Figura 4.1 – Pó de SrAl_2O_4 exposto à radiação ultravioleta em ambiente escuro após calcinação	39
Figura 4.2 – Pó de SrAl_2O_4 exposto à radiação ultravioleta em ambiente escuro após sinterização a laser.....	40
Figura 4.3 – Curvas de <i>DTA</i> e <i>TG</i> do xerogel do sistema estrôncio-alumínio.	41
Figura 4.4 – Difratogramas de raios X de SrAl_2O_4 calcinado a 1100 °C/4h e após sinterização a laser de CO_2	43
Figura 4.5 – Medidas da distribuição do tamanho de partículas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ por EDL: a) e c) antes da sinterização a laser, com tamanho em função do número e da intensidade, respectivamente; b) e d) após a sinterização a laser, com tamanho em função do número e da intensidade, respectivamente.	45
Figura 4.6 – Imagens de MEV da amostra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ antes da sinterização a laser de CO_2	46
Figura 4.7 – Imagens de MEV da amostra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ após sinterização a laser de CO_2	47
Figura 4.8 – Imagens de MEV da superfície de fratura de amostra de pastilha de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ após sinterização a laser de CO_2	48
Figura 4.9 – Espectro de emissão de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ em três dimensões antes da sinterização a laser de CO_2	49
Figura 4.10 – Espectro de emissão de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ em três dimensões após a sinterização a laser de CO_2	50
Figura 4.11 – Curvas de decaimento de luminescência do $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método sol-gel proteico.	51
Figura 4.12 – Curvas de <i>DTA</i> das fritas, do pigmento de aluminato de estrôncio e de misturas entre ambos em diferentes razões em massa.	53
Figura 4.13 – Curvas de <i>TG</i> das fritas, do pigmento de aluminato de estrôncio e de misturas entre ambos em diferentes razões em massa.	53
Figura 4.14 – Peça cerâmica com área superficial de 2cm^2 no qual foi depositada uma mistura física de fritas e aluminato de estrôncio na proporção de 1:1 em massa após queima em forno elétrico	54
Figura 4.15 – Resultado da aplicação de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ antes (a) e após a sinterização a laser (b) em placas cerâmicas para revestimentos.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Divisão dos compostos da família dos aluminatos de estrôncio de acordo com a estrutura cristalográfica.	7
Tabela 2.2 – Classificação dos vários tipos de luminescência, com base nos tipos de excitação.	14
Tabela 4.1 – Análise química das fritas adquiridas, feita por fluorescência de raios X.....	51

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	2
1.1. Considerações gerais.....	2
1.2. Objetivos.....	3
1.2.1. Objetivo geral.....	3
1.2.2. Objetivos específicos.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Introdução	6
2.2. O Aluminato de Estrôncio	6
2.3. Terras Raras	9
2.4. Método sol-gel	10
2.2.1. Método Sol-Gel Proteico.....	11
2.5. Luminescência	13
2.6. Revestimentos cerâmicos.....	15
2.7. Pigmentos cerâmicos	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1. Introdução	21
3.2. Preparação dos pós.....	21
3.3. Sinterização a laser	23
3.4. Aplicação do pigmento em placas cerâmicas	25
3.5. Análises térmicas	26
3.6. Difração de raios X	27
3.7. Espalhamento Dinâmico de Luz	29
3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura	33
3.9. Fotoluminescência e tempo de decaimento	35
3.10. Fluorescência de raios X.....	37

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. Introdução	39
4.2. Exposição do pigmento à luz UV	39
4.3. DTA/TG dos precursores de SrAl_2O_4	41
4.4. Difractometria de raios X	42
4.5. Espalhamento Dinâmico de Luz (EDL).....	44
4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
4.7. Fotoluminescência	48
4.8. Decaimento da luminescência do pigmento após sinterização a laser.....	50
4.9. Fluorescência de raios X.....	51
4.10. DTA/TG de fritas e pigmento	52
4.11. Aplicação do pigmento em placas cerâmicas	54
5. CONCLUSÕES	57
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	59
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Considerações gerais

Os nanomateriais, conforme definição recomendada pela Comissão Europeia em 2011, são materiais fabricados, acidentais ou naturais que possuem pelo menos 50% das suas partículas com ao menos uma de suas dimensões no intervalo entre 1 e 100 nm, estejam elas num estado desagregado, agregado ou aglomerado [1]. Em comparação com os materiais com maiores dimensões, os nanométricos apresentam mudanças significativas nas propriedades físicas e químicas, como ópticas, elétricas, térmicas e magnéticas, devido ao seu tamanho ultrapequeno ou ao chamado “efeito de nanoescala” [2]. Tais propriedades podem surgir a partir de uma construção estrutural que se dá normalmente através da formação de estruturas estáveis a partir de átomos e moléculas, mas sem o controle desses de maneira individualizada [3, 4].

A aplicação dos nanomateriais hoje se dá em diversas áreas, como na produção de semicondutores, biomateriais, cerâmicas avançadas, compósitos e diversos outros materiais [5, 6]. Embora a nanociência brasileira concorra igualmente com países desenvolvidos, a nanotecnologia no Brasil encontra-se em estágio inicial de desenvolvimento e necessita superar importantes e grandes desafios para entrar de maneira consolidada no mercado industrial internacional, tal como a integração de nanomateriais e nanoestruturas em sistemas macroscópicos, permitindo um número maior de aplicações cotidianas. Assim sendo, é de fundamental importância avançar na transferência de tecnologia baseada em nanomateriais na indústria.

Os nanomateriais capazes de emitir luz, com os vários tipos de fenômenos envolvidos e com os diferentes tempos pelos quais se prolonga tal emissão, tem atraído o olhar de estudiosos por conta das possíveis aplicações relacionadas a eles. Os aluminatos dopados com elementos terras raras constituem uma família de destaque, dentre os quais estão os aluminatos de Cálcio, Bário e Estrôncio, que apresentam luminescência persistente por até algumas horas. Esses materiais podem ser utilizados na fabricação de displays eletrônicos, memórias ópticas, no armazenamento de imagens, na confecção de produtos de segurança e decoração, na radiografia digital e até na produção de detectores de radiação Ultravioleta, Raios X e Raios β [7, 8]. Possíveis aplicações de materiais com longos tempos de decaimento da luminescência são ilustradas na Figura 1.1.

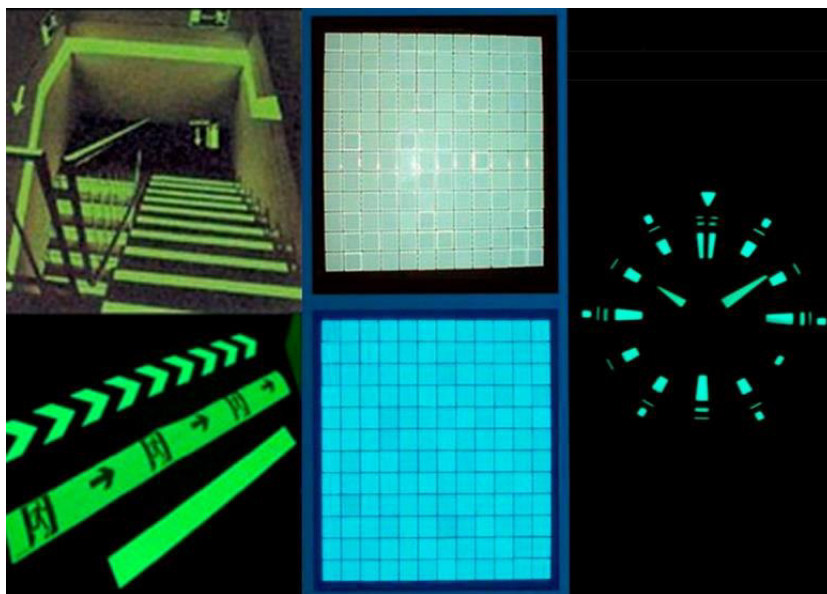


Figura 1.1 – Exemplos de aplicações de materiais que exibem luminescência persistente e fosforescência. À esquerda: Sinalização de ambientes. No centro: Azulejo cerâmico. À direita: relógio com ponteiros luminescentes.

Dentro dessa família, o SrAl_2O_4 , na fase cristalina monoclinica, destaca-se potencialmente em aplicações tecnológicas quando dopado com íons terras raras por conta de suas propriedades ópticas. A aplicação do aluminato de estrôncio como um pigmento que apresente propriedades luminescentes interessantes em placas cerâmicas, como pisos e revestimentos, contudo, é algo ainda pouco relatado na literatura. Assim, faz-se importante a realização de experimentos que permitam avaliar a relação entre suas propriedades, sua interação com componentes do pisos e revestimentos (engobe, esmalte, argila) e a influência do processo de produção das peças em suas propriedades. Para isto, a verificação da melhor forma de aplicação e também de mudanças estruturais e, conseqüentemente, das propriedades desde a conformação do piso, passando pela aplicação do pigmento, até a sinterização do produto, pode ser realizada.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

- ✓ O objetivo geral deste trabalho é produzir nanopós de aluminato de estrôncio, SrAl_2O_4 , dopado e codopado com terras raras que exibam a

propriedade de luminescência persistente e estudar a viabilidade de sua aplicação como pigmento cerâmico de acordo com suas propriedades e sua compatibilidade com os processos industriais de produção de placas cerâmicas para pisos e revestimento e com fritas, que compõem a camada vítrea superficial das mesmas.

1.2.2. Objetivos específicos

- ✓ Produzir SrAl_2O_4 dopado com európio e codopado com disprósio por meio do método de produção de nanomateriais chamado sol-gel proteico e verificar a estabilidade térmica do material após sinterização a laser de CO_2 ;
- ✓ Analisar comportamento térmico do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} e de fritas comerciais com auxílio das técnicas de Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria, assim como as misturas entre ambos em diferentes proporções;
- ✓ Caracterizar e estudar as propriedades estruturais do aluminato de estrôncio por meio da técnica de Difratometria de raios X antes e após sinterização a laser de CO_2 ;
- ✓ Estimar diâmetro hidrodinâmico das partículas do pigmento produzido com utilização da técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz;
- ✓ Caracterizar e estudar as propriedades morfológicas do aluminato de estrôncio antes e após a sinterização a laser por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura, relacionando os resultados obtidos por meio da técnica com os obtidos por Espalhamento Dinâmico de Luz;
- ✓ Estudar as propriedades ópticas do aluminato antes e após a sinterização através da técnica de fotoluminescência e medida de tempo de vida;
- ✓ Caracterizar quantitativa e qualitativamente as fritas comerciais através de Fluorescência de raios X;
- ✓ Estudar a compatibilidade entre as nanopartículas produzidas com o processo industrial de produção de revestimentos cerâmicos e com as fritas a partir da confecção de protótipos de placas cerâmicas.

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre o objeto de estudo, o aluminato de estrôncio, incluindo a fase SrAl_2O_4 , que será produzida. Os elementos terras raras também serão brevemente descritos, assim como o método de síntese sol-gel convencional e sol-gel proteico, sendo este último utilizado na produção das amostras utilizadas para o estudo. Também será abordado o fenômeno de luminescência, observado no aluminato de estrôncio quando dopado por alguns desses elementos. Serão detalhados ainda os revestimentos cerâmicos, incluindo um breve panorama da produção industrial no Brasil e no mundo, sua função e os materiais necessários para sua produção, e ainda os pigmentos cerâmicos.

2.2. O Aluminato de Estrôncio

A descoberta de uma nova geração de materiais que exibem o fenômeno de luminescência persistente despertou a busca de mecanismos básicos, que envolvem o desarmadilhamento de pares de elétrons-buracos e sua dependência com a temperatura e com a introdução de novos níveis na banda proibida a partir da dopagem e codopagem de matrizes, que, além de ainda não serem muito claros, são muitas vezes contraditórios [9]. Desde o final da década de 90, quando o artigo de Matsuzawa *et al.* [10] sobre o SrAl_2O_4 : $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ foi publicado, os aluminatos tem sido largamente estudados e rendido, consequentemente, inúmeras publicações. Dentre os aluminatos conhecidos, os de estrôncio se destacam desde a publicação de Matsuzawa *et al.* [10], na qual uma das suas possíveis fases era reportada como capaz de exibir luminescência persistente por várias horas.

Vários compostos com diferentes estruturas cristalográficas são encontrados dentro da família dos Aluminato de Estrôncio. Eles se diferenciam entre si de acordo com a razão $\text{SrO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, podendo encontrar entre eles os que apresentam estrutura cúbica, hexagonal, monoclinica e ortorrômbica [11]. Na tabela 2.1 é possível visualizar a

classificação dos compostos de aluminato de estrôncio de acordo com a estrutura cristalográfica.

Tabela 2.1 – Divisão dos compostos da família dos aluminatos de estrôncio de acordo com a estrutura cristalográfica.

Estrutura cristalográfica	Composto
Cúbica	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
	$\text{Sr}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$
Hexagonal	$\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25}$
	$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$
Ortorrômbica	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$
	$\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$
Monoclínica	SrAl_4O_7
	$\text{Sr}_{10}\text{Al}_{16}\text{O}_{19}$

Fonte: [11]

Dentre esses compostos, destacam-se as fases SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, pelas suas interessantes propriedades luminescentes, como a luminescência persistente, quando dopadas com elementos terras raras. O aluminato de estrôncio dopado com európio e disprosio, SrAl_2O_4 : Eu, Dy, apresenta luminescência com tempo de vida que pode chegar a até 10 horas de emissão depois que a fonte de excitação é desligada [12].

Duas formas cristalográficas diferentes são apresentadas pelo SrAl_2O_4 e uma transição reversível entre elas acontece em 650 °C [13, 14]. Em temperaturas baixas a estrutura apresentada pelo material é a monoclínica, do grupo espacial $P2_1$, com parâmetros de rede $a = 8,447 \text{ \AA}$, $b = 8,816 \text{ \AA}$, $c = 5,163 \text{ \AA}$ e $\beta = 93,42^\circ$. Em altas temperaturas a estrutura apresentada é a hexagonal, pertencendo ao grupo espacial $P6_322$ e com parâmetros de rede $a = 5,140 \text{ \AA}$, $c = 8,462 \text{ \AA}$ [15]. A estrutura hexagonal do SrAl_2O_4 está representada na figura 2.1.

A estrutura monoclínica de SrAl_2O_4 , estável a baixas temperaturas, é relatada pela literatura como a que possui melhores propriedades luminescentes [16]. Nela existem dois diferentes sítios para o Sr^{2+} e as distâncias médias Sr – O são semelhantes (2,695 Å e

2,667Å), como pode ser percebido na figura 2.2. Uma leve distorção dos seus planos faz com que os dois ambientes sejam diferentes.

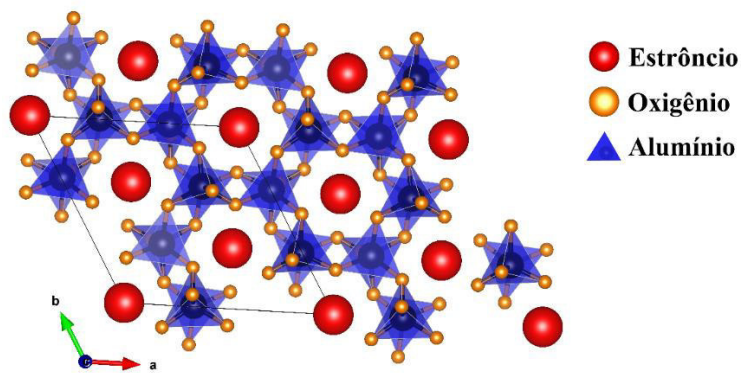


Figura 2.1 – Estrutura hexagonal do SrAl_2O_4

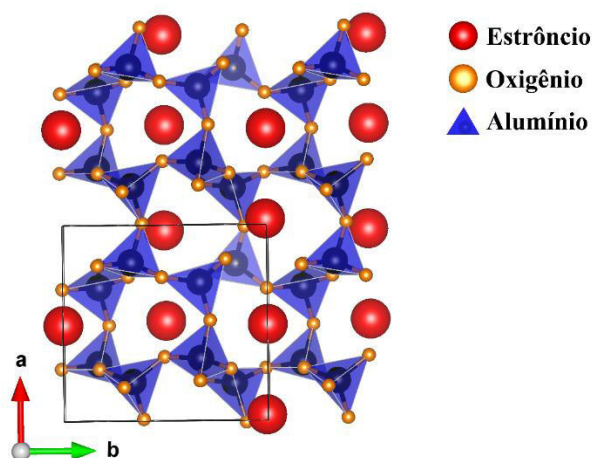


Figura 2.2 – Estrutura monoclínica do SrAl_2O_4 , estável a baixas temperaturas

Os íons terras raras ocupam preferencialmente sítios pertencentes aos íons estrôncio através de uma reação de substituição quando introduzidos na dopagem da matriz [17]. Com diferença de tamanho muito pequena, os íons Sr^{2+} e Eu^{2+} possuem raios iônicos de 1,21 Å e 1,20 Å, respectivamente. Dessa forma, as distorções dos dois diferentes sítios de Sr^{2+} serão semelhantes quando ocupados por íons Eu^{2+} , de forma que o ambiente local dos íons Eu^{2+} será similar [11]. Entretanto, os íons de európio, que são naturalmente inseridos na reação no seu estado de oxidação Eu^{3+} , causam desequilíbrio na carga total da estrutura, necessitando, assim, de um mecanismo de compensação de cargas. A propriedade de luminescência persistente é notada quando os íons de európio estão no seu estado reduzido Eu^{2+} , o que sugere a necessidade de um processo de redução do íon Eu^{3+} para Eu^{2+} [12].

Numerosos métodos de síntese de fósforos com luminescência persistente e suas variações tem sido utilizados para preparar o SrAl_2O_4 , incluindo reação de estado sólido [18, 19], microemulsão reversa [20], sol-gel [21], micro-ondas [22], métodos de combustão [23], vaporização a laser [24], entre outros. Diferentes técnicas de síntese podem produzir diferenças nas propriedades luminescentes, como mudanças na emissão de fotoluminescência, a sensibilidade, tempo de vida da emissão e as suas características do tempo de decaimento [9].

2.3. Terras Raras

As terras raras, como definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), compreendem um grupo de 17 elementos químicos, que contém 2 elementos da família IIIB da tabela periódica (Sc, Y) e os Lantanídeos (La, Ce, Pr, Pm, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Utilizado inicialmente para denominar o conjunto dos elementos químicos que o constituía, o termo terra rara derivou da infundada observação desses elementos que pareciam ter distribuição esparsa na crosta terrestre. Visto que tais elementos não são tão escassos quanto eram considerados, esta denominação mostrou-se inadequada ao longo do tempo, porém não entrou em desuso. O Lutécio e o Tulio, por exemplo, são os elementos terras raras menos abundantes e, ainda assim, são mais abundantes do que a prata e o bismuto [25–27].

O estado de oxidação que predomina entre as terras raras é trivalente (Y^{3+} , Ln^{3+} , La^{3+} , Sc^{3+}), porém os estados bivalente (Tm^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} , Eu^{2+}) e tetravalente (Pr^{4+} , Ce^{4+} , Tb^{4+}) podem ser encontrados [28]. Por conta de sua configuração eletrônica, com estados excitados de duração longa e bandas de absorção e emissão estreitas, esses elementos apresentam propriedades físicas e químicas bem semelhantes. Sua estrutura nas camadas $5d$ e $6s$ é idêntica, diferenciando-se apenas no preenchimento progressivo do nível eletrônico $4f$ [11].

As terras raras apresentam configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 \dots 4f^N 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$, onde $0 \leq N \leq 14$. Ao observar essa configuração é possível perceber que os orbitais $4f$ são mais internos e, por isso, são protegidos do ambiente químico pelos elétrons dos orbitais $5s$, $5p$, $5d$ e $6s$. Seus elétrons de valência encontram-se, então, nas subcamadas $5d$ e $6s$, onde ocorrem as ligações químicas e sendo o estado de oxidação trivalente o mais estável. Pelo fato de a camada $4f$ encontrar-se incompleta, os íons terras raras apresentam atividade óptica associada às transições eletrônicas internas. Esse preenchimento incompleto é responsável pela presença de um grande número de níveis de energia, possibilitando a ocorrência de bandas de emissão que vão do infravermelho ao ultravioleta [29].

Com transições do tipo $f - f$, proibidas pelas regras de seleção de Laporte, a luminescência dos íons terras raras se dá com longos tempos de vida dos estados excitados e tais transições são a explicação para os tempos de decaimento da emissão relatados pela literatura [30].

2.4. Método sol-gel

Citado pela primeira vez em 1846, com a produção de um sólido transparente por meio da reação de ésteres de silício com a umidade do ar, o sol-gel foi difundido como um método de síntese de materiais quase um século após sua descoberta. A descoberta de Ebelmen não foi resultado de uma pesquisa sistemática por uma forma não-convencional que pudesse ser utilizada na síntese de vidros, mas ocorreu de forma acidental [31].

O sol-gel é definido como uma forma de sintetizar óxidos inorgânicos por meio da preparação do sol, que é compreendido como partículas coloidais, entre 1 e 1000 nm, que são dispersas em um líquido, da seguinte gelação do sol, que tem a formação do gel como resultado de ligações entre as partículas do sol e imobilização da fase líquida em seus poros, e, por último, da remoção do solvente pela evaporação do líquido remanescente [32].

Este método tem sido amplamente utilizado por conta da simplicidade empregada na preparação das amostras e em virtude de fatores como homogeneidade química, alta pureza, utilização de baixas temperaturas, versatilidade e aplicabilidade, tendo grande importância no desenvolvimento de géis multicomponentes homogêneos, sem a ocorrência de segregação de fases no momento de transição do sol para o gel [33].

Os alcóxidos metálicos, compostos que contém um radical orgânico (R) e um grupo hidroxila (OH), são os principais tipos de reagentes utilizados na síntese por sol-gel. Neste processo, o hidrogênio da hidroxila (OH) é removido e dá lugar a um cátion (M). Dois diferentes fenômenos ocorrem na formação de géis: a hidrólise e a condensação. A hidrólise, principal reação química que conduz a transformação dos precursores em produtos finais, conduz à formação de ligações do tipo $M - OH$, em que M é o precursor metálico. Na condensação, por sua vez, cadeias longas são formadas, como consequência da formação de ligações entre alcóxidos hidrolisados. Nas equações (2.1) e (2.2) estão representadas as reações de hidrólise e condensação, respectivamente, onde $M(OR)$ representa um alcóxido metálico e R representa um radical orgânico, podendo ser um álcool [34].



No método sol-gel convencional os alcóxidos metálicos são normalmente utilizados como precursores, trazendo consigo algumas desvantagens, como a solubilidade limitada de tais álcoois e o alto custo de seus reagentes, que se comportam como uma grande barreira para a produção em escala industrial. Além do mais, a grande redução de volume relacionada ao processo de gelatinização e secagem dos géis, a dificuldade de remoção de resíduos indesejáveis, os longos períodos de tempo demandados pelas reações, a toxicidade das soluções e sua sensibilidade a fatores como luz, calor e umidade, revelam-se como desvantagens adicionais expressivamente grandes [31].

2.2.1. Método Sol-Gel Proteico

Diversos órgãos em todo o mundo tem se preocupado ambientalmente com a regulamentação da preparação e utilização dos nanomateriais por conta do constante aumento do número de técnicas e aplicações. Como consequência deste fato, a comunidade científica tem se dedicado nos últimos anos a propor a utilização de novos métodos de preparação de nanopartículas que se fundamentam em rotas ecologicamente amigáveis, também conhecidas como parte da “química verde”. Tais métodos tem sido amplamente estudados, com foco naqueles assistidos por biomoléculas [35–40].

O método Sol-Gel Proteico trata-se de um destes métodos alternativos assistido por biomoléculas, no qual os alcóxidos metálicos são substituídos na reação pela água de coco. Esta metodologia tem sido amplamente utilizada com sucesso devido ao fato de ter em sua composição aminoácidos responsáveis por ancorar os íons metálicos. MONTES *et al* sintetizou pós cerâmicos com luminescência persistente utilizando o Sol-Gel Proteico em 2008 [41]. GOMES *et al* preparou *quantum dots* de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ em 2011 pelo mesmo método [42], enquanto que REZENDE *et al* em 2012 produziu pós cerâmicos cintiladores de aluminato de bário [43]. Em 2014, LIMA *et al* produziu materiais luminescentes para aplicações em dosimetria pelo sol-gel alternativo [44], enquanto que TEIXEIRA *et al* sintetizou cintiladores cerâmicos por um método que combinou o sol-gel modificado e a síntese do estado sólido [45]. O método de síntese Sol-Gel Proteico foi descoberto por pesquisadores da Universidade Federal de Sergipe em 1998 através da observação da cinética de envelhecimento da água de coco [46].

A água de coco, utilizada no sol-gel proteico, possui componentes que variam conforme o seu grau de maturação, porém é fundamentalmente composta por 95,5% de água, 0,1% de proteína, 4% de carboidratos, vitaminas e sais minerais [47]. Os principais aminoácidos que compõem as proteínas presentes na água de coco são a alanina, a arginina, a cisteína e a serina [48] e, representados na figura 2.3.

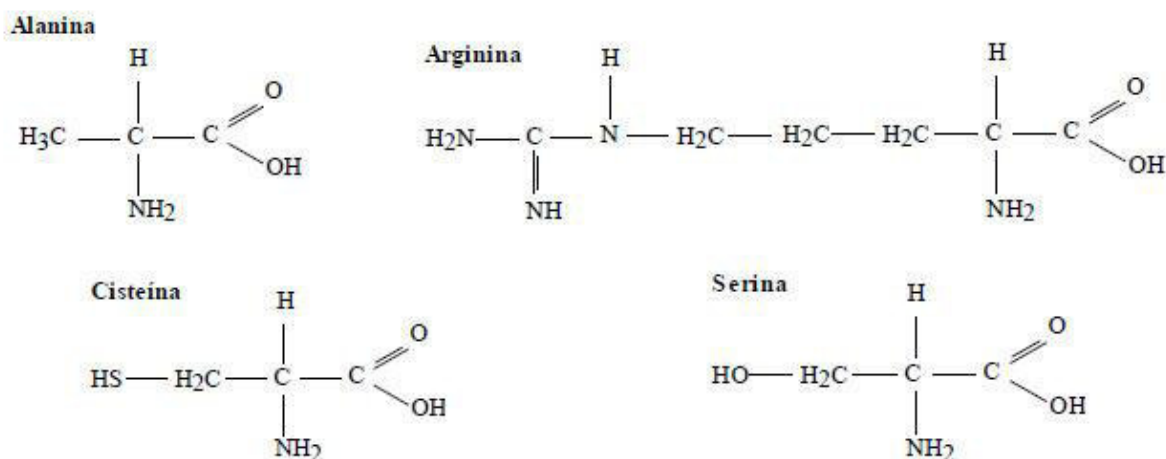


Figura 2.3 – Principais aminoácidos que compõem a água de coco [49].

A formação do sol, quando este método é utilizado, se dá por meio da ligação dos sais metálicos que são adicionados, podendo estes serem sulfatos, nitratos ou cloretos, aos aminoácidos que estão presentes na água de coco. A alanina, por exemplo, é o principal dos aminoácidos presentes na água de coco e tem oxigênios carregados negativamente, que podem se ligar aos cátions metálicos e formar cadeias poliméricas, com formação da fase de gel [50], como é ilustrado na figura 2.4.

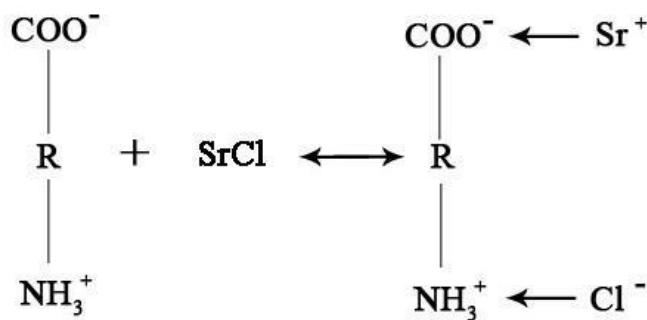


Figura 2.4 – Representação da formação do sol no processo Sol-Gel Proteico a partir da reação do aminoácido Alanina com Cloreto de Estrôncio, onde há ancoragem do cátion metálico no grupo carboxila e formação de ácido clorídrico.

A formação do produto final se dá com a remoção do solvente e dos componentes orgânicos do gel. Quando o solvente é seco por uma evaporação normal da suspensão coloidal, uma pressão capilar surge, o que leva ao encolhimento da rede do gel e a consequente formação do xerogel [51]. A calcinação do xerogel é responsável pela eliminação dos componentes orgânicos e, consequentemente, pela obtenção dos óxidos desejados.

Reações de condensação não são observadas no Sol-Gel Proteico depois que os sais são dissolvidos na água de coco, acreditando-se, assim, que as macromoléculas já estejam condensadas e somente ancorem os cátions metálicos nos grupos carboxila. Isto faz com que seja improvável a formação de novas ligações peptídicas entre os aminoácidos [48].

2.5. Luminescência

Frequente no nosso cotidiano, a emissão de luz ou luminescência é definida como um fenômeno físico em que fótons são emitidos por um átomo quando seus elétrons retornam de estados excitados para o estado fundamental através de transições radiativas [52].

O termo luminescência é usado como uma generalização do fenômeno, sendo classificado comumente de acordo com o tipo de excitação [53]. Essa excitação do material pode acontecer formas variadas, como através de esforços mecânicos, de radiação ionizante, da luz, da temperatura, entre outras formas. Assim, é possível dividir e classificar os vários tipos de luminescências tomando como base as fontes de excitação, como mostra a tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Classificação dos vários tipos de luminescência, com base nos tipos de excitação.

Classificação	Tipo de excitação
Catodoluminescência	Raios catódicos
Eletroluminescência	Corrente elétrica
Fotoluminescência	Luz
Quimiluminescência	Energia química
Radioluminescência	Radiação ionizante
Sonoluminescência	Estímulos sonoros
Termoluminescência	Temperatura
Triboluminescência	Atrito

Fonte: [54]

Ainda que a radiação de um material luminescente comumente aconteça na região do visível, é possível encontrar aqueles cuja emissão também ocorre em outras regiões do espectro eletromagnético, como ultravioleta ou infravermelho. Em geral, a emissão de luminescência acontece em materiais inorgânicos por conta da presença de defeitos estruturais ou impurezas, funcionando esses como ativadores. Blasse *et al.* [55] afirma que fontes de alta energia, como os raios x e γ , são sempre responsáveis pela excitação da matriz hospedeira. Sendo assim, um ativador é excitado diretamente apenas com radiação ultravioleta e/ou visível.

O fenômeno de luminescência pode ser dividido ainda segundo as transições eletrônicas que ocorrem nos átomos quando há estímulo através de uma fonte de energia qualquer. Assim, a luminescência pode ser classificada também como fluorescência ou fosforescência. O fenômeno fluorescente ocorre através de transições eletrônicas permitidas, ou seja, que ocorrem entre estados de mesma multiplicidade. Para materiais fluorescentes o tempo de decaimento da luminescência está na faixa de nano a picosegundos ($\tau_c \leq 10^{-8}$ segundos). A fosforescência, por sua vez, está associada à ocorrência de transições eletrônicas proibidas pelas regras de seleção espectroscópicas, ou seja, com transições entre estados de diferentes multiplicidades. A fosforescência refere-se, então, a emissão de radiação por tempos maiores que 10^{-8} s [11].

Oficialmente aceito no *International Workshop on Persistent Phosphors*, que aconteceu na Bélgica em 2011, o termo “persistência luminescente” vem sendo empregado há menos de 5 anos para descrever o fenômeno de luminescência quando este acontece com longa duração, assim como para a fosforescência, porém através de um

mecanismo diferente [56]. Os grandes tempos de decaimento de materiais que exibem a luminescência persistente, que vão de vários minutos a várias horas, como é o caso dos aluminatos de metais alcalinos terrosos dopados com terras raras, são consequência do armazenamento da energia da excitação em armadilhas, sendo liberada com o ganho de energia térmica. Já a fosforescência, como já dito, ocorre com transições proibidas por spin ($\Delta S \neq 0$) [57].

O fenômeno de persistência luminescente foi primeiramente relatado por Vincenzo Cascariolo há mais de 400 anos, quando preparou a chamada “Pedra de Bolonha”, que foi posteriormente identificada como BaS [58]. Porém, a persistência luminescente ao longo destes anos foi tratada através de vários outros termos, como *afterglow*, fosforescência, *long lasting*, sendo “fosforescência” ainda um termo muito utilizado [59].

Dentre os vários mecanismos já propostos para materiais que exibem a persistência luminescente [10, 12, 60, 61], o atualmente mais aceito foi proposto Aitasalo *et al.* [62]. Seu modelo considera posições dos íons terras raras trivalentes e bivalentes no *band gap* e os enxerga como armadilhas, juntamente com vacâncias de oxigênio formadas por meios de compensação de carga e devido à rota sintética utilizada. Dessa forma, a propriedade de luminescência persistente presente em materiais que não sofreram codopagem pode ser explicada pela atuação das vacâncias de oxigênio como armadilhas. Porém, os modelos que se propõem a explicar os mecanismos de luminescência para esta classe de materiais ainda são um tanto contraditórios e obscuros.

2.6. Revestimentos cerâmicos

Sendo um dos protagonistas do mercado mundial de revestimentos cerâmicos, o Brasil é o segundo maior produtor e consumidor de revestimentos do mundo. Segundo dados da ANFACER (Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres), o Brasil produziu em 2014 mais 903 milhões de metros quadrados de revestimentos cerâmicos para uma capacidade instalada de 1084 milhões de metros quadrado. Cerca de 853,2 milhões foram vendidos no mercado interno, tendo sido exportado o restante. A previsão para o ano de 2015 era de serem produzidos quase 970 milhões de metros quadrados, dos quais mais de 874 milhões seriam vendidos no mercado interno. Segundo os dados mais recentemente divulgados

pela ANFACER, até 2014 o Brasil encontrava-se em segundo lugar na produção e no consumo mundial, perdendo apenas para a China. Já no ranking dos maiores exportadores mundiais o Brasil encontra-se em quinto lugar, ficando atrás da China, da Espanha, da Itália e do Irã [63].

Presentes em ambientes que vão desde residências, passando por hospitais, até indústrias, os revestimentos cerâmicos são sinônimo de higiene e devem possuir apreciáveis características estéticas. Eles devem cumprir requisitos como estabilidade junto às vedações, conforto térmico e acústico, segurança ao fogo, higiene, proteção à estrutura das construções, boa estética, estanqueidade a água, boa qualidade estética, durabilidade, compatibilidade na relação entre custo e benefício, entre outros [64].

Como consequência da difusão da utilização de revestimentos cerâmicos em diversos ambientes, desde os mais formais aos menos formais, e suas aplicações sob diferentes óticas do ponto de vista econômico, cultural e geográfico, o avanço científico e tecnológico quando se trata da diferenciação dos materiais e dos processos envolvidos na produção de revestimentos cerâmicos, sejam eles para pisos ou paredes, faz-se muito necessário. Tem-se, então, a configuração do setor cerâmico brasileiro como resultante de tal diferenciação nas técnicas de produção, nas características estéticas, nos custos e nas estratégias comerciais por parte da indústria cerâmica [65, 66].

O termo “placa cerâmica” se faz mais adequado para o revestimento cerâmico utilizado em pisos e paredes, como definido na NBR 13816 e baseado na ISO 13006, sendo ela uma lâmina fina composta geralmente por diferentes tipos de argilas e/ou outras matérias primas inorgânicas e utilizada como revestimento para pavimentos e fachadas [64]. Constituídas por materiais argilosos, que estruturam fisicamente as placas, e não-argilosos, que sustentam o corpo cerâmico e promovem a fusão da massa com materiais sintéticos, as placas cerâmicas são compostas por três camadas quimicamente e fisicamente distintas: o suporte cerâmico, usualmente chamado de biscoito, o engobe e o esmalte [67].

O suporte cerâmico é a base da peça. Sua composição é o produto da mistura de diversos tipos de argilas, muitas vezes retirados de locais diferentes, que conferem ao produto final características específicas. Por meio da figura 2.5 é possível visualizar as três camadas de um revestimento cerâmico.

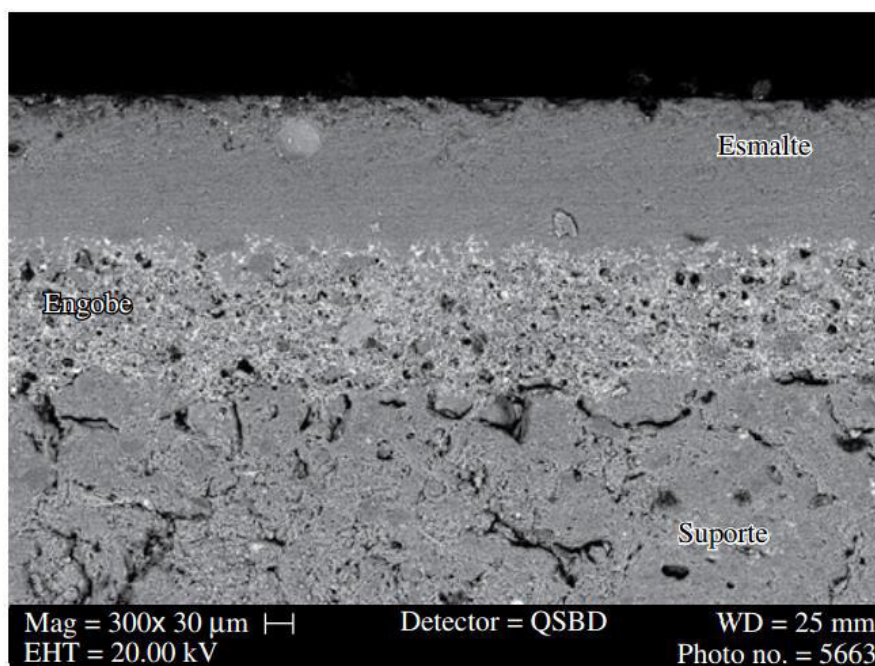


Figura 2.5 – Imagem da seção transversal de uma placa cerâmica obtida através de MEV (microscopia eletrônica de varredura) com visualização das camadas de suporte, engobe e esmalte que compõem a peça [68].

Os fundentes feldspáticos, que formam o grupo de minerais constituídos de aluminossilicatos de cálcio, potássio e sódio, são muito utilizados como componentes do recobrimento das placas cerâmicas. Eles encaixam-se e são destaque no grupo dos materiais não-argilosos, sendo utilizados na fabricação de fritas e engobe. Geralmente os fundentes são distribuídos sobre o suporte argiloso previamente prensado, promovendo a vitrificação da peça após a densificação do corpo através da queima do corpo cerâmico. Suas composições podem variar de acordo com o padrão de cada indústria [69].

O recobrimento imediato do suporte cerâmico, como visto na figura 2.5, é feito através de engobe. O engobe, como camada intermediária entre suporte e esmalte, tem função opacitante e impede que os defeitos superficiais da placa cerâmica interfiram nas propriedades da camada de decoração. Podendo ser constituído por fritas, caulins, argilas, feldspatos, zirconita, e outros materiais não-plásticos, o engobe proporciona uma boa aderência entre a camada argilosa e a camada vítrea e minimiza defeitos gerados pelos seus divergentes comportamentos térmicos, atenuando as diferenças físico-químicas entre eles [67, 70].

Os esmaltes compõem a última camada do revestimento cerâmico e são constituídos principalmente pelas fritas [71]. A composição básica das fritas, com

quantidades relativas mutáveis a cada indústria, é dada por óxidos de silício, boro, bário, cálcio, alumínio, zinco, potássio, sódio, magnésio e zircônio. Suas funções na produção do esmalte são regular a fundência do esmalte, opacificar, conferir boa planaridade, entre outras [72].

2.7. Pigmentos cerâmicos

Os pigmentos cerâmicos, predominantemente sintéticos e inorgânicos por conta de suas propriedades físicas e químicas e pela grande possibilidade de reprodução de cores, são utilizados na indústria no processo de produção de placas cerâmicas, seja na coloração de massa de grês porcelanato ou na preparação de esmaltes, sendo adicionados a estes produtos, em geral, em proporções de 1 a 5% em peso [73]. Os pigmentos diferem dos corantes por esses últimos perderem suas características estruturais próprias quando adicionados ao meio em que devem atuar, enquanto que os primeiros são responsáveis por fornecer cor por uma simples dispersão no meio, formando uma mistura heterogênea [74].

A qualidade do pigmento cerâmico é dependente de suas propriedades físicas, químicas e, obviamente, ópticas. Tais propriedades são resultantes da composição química do pigmento, de sua estrutura cristalina, estabilidade química e térmica, pureza, forma da partícula, área superficial, entre outras características [75]. Para que os pigmentos gerem uma coloração uniforme nas misturas, eles devem ser, no mínimo, termicamente e quimicamente estáveis e não devem interferir nas propriedades do meio (matriz) no qual serão inseridos. Além disso, eles asseguram um bom desempenho quando sua distribuição granulométrica é estreita e quando seu tamanho de partícula é adequado, sendo que partículas muito grandes prejudicam a homogeneidade da coloração na matriz e as muito pequenas dissolve-se muito facilmente nas matrizes vítreas. A indústria cerâmica normalmente utiliza partículas com dimensões entre 0,1 e 10 μm , mas estes valores variam em função da aplicação do pigmento e da estabilidade da estrutura [76]

Na produção de pigmentos, os métodos que mais são utilizados são: a coprecipitação, que é fácil de ser executada, porém tem como inconveniente as temperaturas elevadas de calcinação e partículas com elevados tamanhos [77]; o método de Pechini, que tem baixo custo e utiliza temperaturas baixas em comparação com outros

métodos, mas tem como desvantagem a perda de massa e formação de fortes aglomerados no processo de calcinação [78]; o método cerâmico, também chamado de reação ou síntese no estado sólido, que é o mais utilizado em escala mundial por sua simplicidade e baixo custo, mas que utiliza altas temperaturas e faz com que os grãos cresçam a ponto de ter diminuição na intensidade luminosa do pigmento e é aliado a um possível aparecimento de fase vítrea e volatilização de elementos cromóforos [76]; e o método sol-gel, que carrega características fundamentais na otimização da síntese de pigmentos cerâmicos, como a produção de pós com reduzido tamanho de partículas e altamente homogêneos [74].

Os pigmentos cerâmicos mais utilizados na atualidade são os de óxido de ferro por conta de suas propriedades e ampla variedade de cores, sendo consumidos mais do que todos os outros juntos, exceto quando se compara ao pigmento branco TiO_2 [74]. Os que possuem propriedades de fluorescência ou luminescência de longa duração são bastante estudados há alguns anos, porém a literatura não relata muitos estudos de aplicação destes em placas cerâmicas e nem dos fenômenos que podem ocorrer quando os mesmos entram no processo de produção das placas.

Capítulo 3 – Materiais e métodos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Introdução

Nesta seção serão descritos os procedimentos experimentais e as técnicas de análise e de caracterização utilizadas para investigação e análise de algumas propriedades do pigmento produzido, das fritas adquiridas e de misturas entre ambos. O pigmento utilizado para este estudo foi sintetizado no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM) do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe. Serão abordadas a seguir as técnicas de Análise Térmica Diferencial, Termogravimetria, difração de raios X, espalhamento dinâmico de luz, microscopia eletrônica de varredura, fotoluminescência e medidas de tempo de vida, além de fluorescência de raios X.

3.2. Preparação dos pós

O Aluminato de Estrôncio, SrAl_2O_4 , foi sintetizado por meio do método Sol-Gel Proteico [46], no qual a água de coco substitui os alcóxidos e o solvente do processo Sol-Gel tradicional. Cloreto de estrôncio hexa-hidratado, $(\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ P.A., e cloreto de alumínio hexa-hidratado, $(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ P. A., ambos da *Vetec*, foram utilizados como reagentes de partida para obtenção do aluminato. A dopagem das amostras foi realizada com a utilização de nitrato de európio penta-hidratado, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 99,99%, e a codopagem com a utilização de nitrato de disprosio penta-hidratado, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 99,9%, ambos da *Aldrich*.

A água de coco foi filtrada a vácuo duas vezes com o intuito de eliminar resíduos indesejados resultantes do processo de sua extração do coco. Os cloretos e nitratos utilizados foram adicionados à água de coco e agitados em agitador magnético a fim de se obter um sol uniforme e homogêneo, cuja concentração molar era de 0,5 mol/L de água de coco. Em seguida, o sol foi seco durante 24 horas a 100 °C em estufa para que a água residual fosse eliminada do sistema e um xerogel fosse formado, o qual pode ser visto na figura 3.1. A solução foi preparada com o intuito de obter as amostras com a estequiometria $(\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,02}\text{Dy}_{0,01})\text{Al}_2\text{O}_4$, uma vez que resultados de trabalhos anteriores revelaram a formação da fase desejada com boas propriedades com esta composição.



Figura 3.1 – Xerogel do sistema estrôncio-alumínio, produto da secagem do gel por 4 horas a 100 °C

Após a etapa de produção, o xerogel foi macerado em almofariz de ágata e, em seguida, parte dele foi colocado em uma barquinha de alumina e calcinado em forno elétrico, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, temperatura de patamar de 1100 °C durante 4 horas, e resfriamento natural do forno [11]. Posteriormente, os pós foram macerados mais uma vez com a introdução de solução aquosa de álcool polivinílico (0,1g/mL) e conformados por prensagem uniaxial a 80 kgf/cm² em pastilhas cilíndricas com dimensões de 1-2 mm de espessura e 6 mm de diâmetro. Na figura 3.2 encontra-se demonstrado o esquema de preparação das amostras.

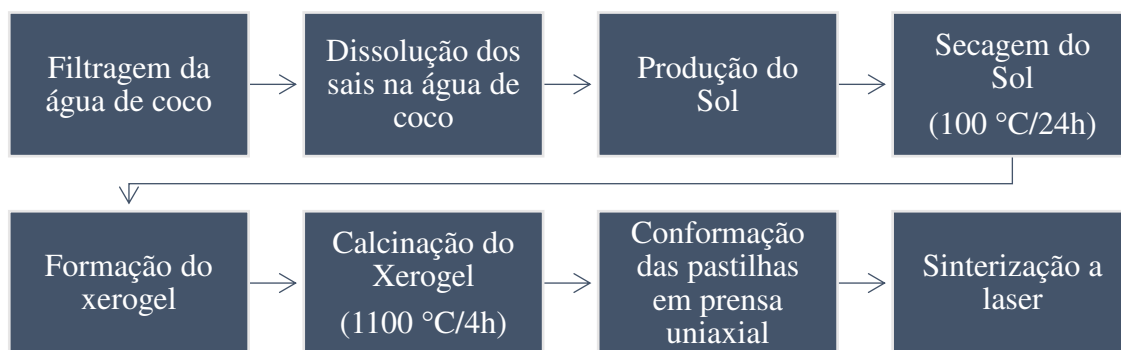


Figura 3.2 – Esquema demonstrativo da preparação das amostras de SrAl₂O₄ dopado via sol-gel proteico com posterior sinterização a laser

3.3. Sinterização a laser

Admite-se que três mil anos antes de Cristo a técnica de sinterização já era utilizada na fundição de platina e ouro pelos Incas e de materiais cerâmicos pelos egípcios. No entanto, tijolos que foram sinterizados em buracos feitos no chão nos primórdios da civilização, com intuito de aprimorar suas propriedades mecânicas, são relatados. Os estudos sobre sinterização tiveram início, contudo, nos anos 20 do último século, com a publicação das primeiras teorias apenas na década de 40 com os trabalhos de Frenkel e Kuczynski [79]. Os estudos sobre sinterização tem sido intensificados ao longo dos últimos anos, a fim de obter uma descrição teórica quantitativa que consiga expressar as interações entre os fatores termodinâmicos e geométricos que ocorrem durante sua ocorrência, com tentativa de adequação de tais conhecimentos à sinterização dos materiais nanoestruturados.

O processo de sinterização pode ser definido basicamente como um processo de redistribuição de matéria com aplicação de alta temperatura, no qual um pó compactado previamente é transformado em um corpo rígido a partir de um tratamento térmico, formando um sólido único e coerente. Alguns parâmetros importantes podem ser controlados durante o tratamento térmico, tais como a temperatura e o tempo de sinterização, o tamanho de grãos, a atmosfera utilizada, a distribuição e o tamanho de partículas, a porosidade, a pressão utilizada (quando a prensagem a quente é utilizada) e a composição do corpo compacto [80].

Vários tipos de sinterização são bem difundidos e utilizados, como o processo convencional realizado em forno elétrico, a sinterização por descargas elétricas, por micro-ondas, por prensagem a quente e a laser. A sinterização a laser possui algumas vantagens quando comparada às outras, tais como o rápido processamento, a não utilização de cadinhos e, conseqüentemente, menor risco de contaminação, altas taxas de aquecimento e resfriamento (em torno de 2000 °C/min), e alta eficiência na sinterização de materiais que possuem elevados pontos de fusão.

Um laser de CO₂, cuja emissão principal está em 10,6 μm, é empregado como fonte de aquecimento no processo de sinterização a laser. Por conta de seu bom desempenho, o método tem sido amplamente utilizado na sinterização de óxidos [81–83].

Neste trabalho a técnica chamada de sinterização a laser foi utilizada puramente com o intuito de reduzir o Eu³⁺, incorporado na matriz do aluminato de estrôncio como dopante, para Eu²⁺. O experimento consistiu na fixação do laser de CO₂ da *Coherent*,

modelo *GEM-100L*, em modo contínuo com feixe posicionado no centro da amostra, com variação da densidade de potência incidente sobre a amostra de forma linear. No processo de sinterização a laser um feixe sai da fonte, é refletido por uma série de espelhos e expandido por uma lente plano-convexa de ZnSe, chegando ao corpo compacto cerâmico conformado na forma de pastilha. A pastilha é pré-aquecida a uma temperatura de 200 °C sobre uma placa de aquecimento. O esquema do aparato utilizado para a sinterização pode ser visualizado por meio da figura 3.3.

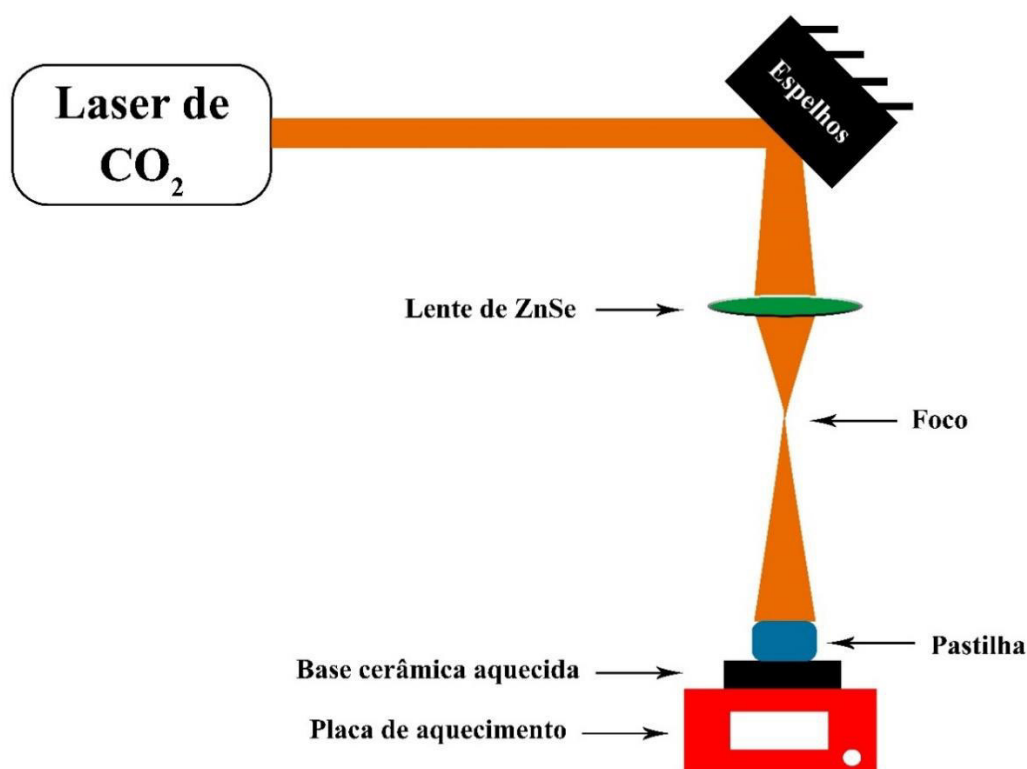


Figura 3.3 – Esquema do aparato experimental utilizado na sinterização a laser.

A potência nominal máxima do laser empregado é de 200 W, porém somente 90 W foram necessários no processo. Todas as pastilhas sinterizadas a laser foram produzidas a partir de um mesmo lote do pó calcinado previamente. As análises e caracterizações feitas a partir dos pós submetidos a sinterização foram realizadas com a utilização da mistura de dezenas de pastilhas sinterizadas e posteriormente maceradas manualmente em almofariz de ágape, até a obtenção de um fino pó esbranquiçado. A

adoção de tal medida foi feita com o objetivo de obter resultados que possam melhor representar a totalidade da amostra, e não de uma única pastilha.

3.4. Aplicação do pigmento em placas cerâmicas

Após a sinterização das pastilhas a laser e posterior maceração das mesmas, o pó foi, então, disposto em uma barquinha de alumina e levado a um forno de queima rápida da *Jung*, modelo LF00612, no qual aconteceu uma segunda queima do óxido. O processo, desde a temperatura ambiente até o patamar de 1100 °C, teve duração de 23 minutos, simulando o que tipicamente acontece numa indústria de produção de placas cerâmicas para revestimento. O objetivo da queima foi a verificação da possível oxidação do Eu^{2+} quando elevado a altas temperaturas após sua síntese.

Para verificação da manutenção da propriedade de luminescência do pigmento produzido quando misturado com fritas, principal componente de esmaltes de placas cerâmicas, o mesmo foi aplicado sobre placas cerâmicas a verde, cedidas pela Cerâmica Sergipe S/A (Escorial), com área superficial de cerca de 2 cm², juntamente com fritas adquiridas previamente. A aplicação se deu com o peneiramento de misturas de 50% de fritas e 50% de pigmento (em massa) antes e após a sinterização sobre placas cerâmicas com utilização de uma peneira de 150 *MESH* (Figura 3.4a). Os pós peneirados foram, então, pressionados sobre as placas com o auxílio de uma placa de vidro, como pode ser visto na figura 3.4b. As peças foram introduzidas no forno de queima rápida utilizado para o teste de resistência térmica da propriedade de luminescência persistente do pigmento, como relatado anteriormente, e seguiram o mesmo esquema de queima também supracitado, com tempo total de 23 minutos de queima. Os produtos finais foram analisados, em seguida, de maneira visual, do ponto de vista estético e funcional.



Figura 3.4 – Aplicação da mistura de pigmentos e fritas (1:1) sobre placa cerâmica a verde.

3.5. Análises térmicas

A variação do comportamento de uma propriedade química ou física de uma substância ou material em função da variação da temperatura é possível ser medida por meio de um conjunto de técnicas de análises térmicas. Por meio da técnica de termogravimetria, também conhecida como análise termogravimétrica (*TG* ou *TGA*), a perda e/ou o ganho de massa de uma amostra é normalmente medida em função da variação da temperatura com utilização de uma termobalança, com possibilidade também da variação do tempo em função de uma temperatura fixa. Durante a realização da análise por este método a temperatura é variada a uma taxa constante e a massa da amostra é comparada com a massa de um referencial inerte. Reações como absorção, vaporização, dessorção, sublimação, decomposição e redução podem causar perda de massa por uma substância, logo podem ser mensuradas por meio desta técnica [84].

Outra técnica bastante utilizada, chamada de análise térmica diferencial (*DTA*), tem a variação de temperatura entre o material em análise e o referencial inerte como parâmetro medido. Na *DTA* uma amostra é aquecida ou resfriada a partir de uma fonte de calor e um registro direto da temperatura é feito. Processos exotérmicos e endotérmicos sofridos pela amostra implicam em diferença de temperatura, os quais são apresentados na forma de picos e vales na curva de *DTA*, respectivamente. Fenômenos como adsorção, cristalização, oxidação e quimissorção produzem picos exotérmicos em um gráfico de *DTA*. Já efeitos endotérmicos, como fusão, transição vítrea, sublimação, vaporização e reações de redução, geram vales endotérmicos. Alguns fenômenos como mudanças na

estrutura cristalina, reações de decomposição e reações no estado sólido podem ser endotérmicos ou exotérmicos [84].

As técnicas de *DTA* e *TG* foram utilizadas para a realização do estudo do comportamento térmico do xerogel do sistema estrôncio-alumínio e posteriormente das fritas adquiridas e do pigmento de aluminato de estrôncio calcinado, sinterizado a laser e moído. Misturas entre as fritas e o pigmento em diferentes razões em massa foram preparadas e também analisadas pelos métodos supracitados.

As medidas foram realizadas a partir do xerogel inicial de SrAl_2O_4 com utilização de um equipamento da *TA Instruments*, modelo *SDT 2960*, sob atmosfera de ar sintético, fluxo 100 mL/min, porta amostra de platina, com variação do programa de aquecimento partindo da temperatura ambiente até 1200 °C, a uma taxa de 10 °C/min. O mesmo equipamento foi utilizado com igual configuração para analisar termicamente as fritas, o pigmento e as misturas entre ambos, preparadas em diferentes razões em massa, porém com temperatura máxima de 1100 °C.

3.6. Difração de raios X

Os pós cerâmicos produzidos foram caracterizados estruturalmente antes e após a sinterização a laser com a utilização da técnica de difração de raios X (DRX). A difração de raios X é capaz de revelar a composição e as fases cristalinas presentes, assim como as quantidades relativas de cada fase e outras informações bastante importantes no entendimento das propriedades específicas de um material. Por este motivo, desde sua descoberta no final de 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen [85], os raios X tem sido largamente utilizados na identificação dos mais diversos tipos de materiais, com aplicações que se estendem por diversas áreas, como física, química, engenharia de materiais, engenharia química, geologia e outras.

O que define o estudo dos materiais cristalinos pela difração de raios X é, fundamentalmente, o fato de que os diferentes planos atômicos em um material são definidos pelas distribuições especiais dos elétrons no mesmo. Uma vez que um feixe de raios X é incidido sobre um material e interage com os átomos da estrutura cristalina do material, a radiação é espalhada em várias direções, efeito conhecido como espalhamento Thomson, e tem como consequência interferências construtivas e/ou destrutivas. Quando a interferência entre os raios refletidos é construtiva, fato que se relaciona com o ângulo

de incidência da radiação e com seu comprimento de onda, picos são gerados no padrão de difração [86]. As posições e intensidades dos picos em função do ângulo de incidência do feixe de raios X possibilitam identificar a estrutura e composição do material caracterizado.

O primeiro tratamento teórico do fenômeno de difração de raios X foi formulado por William Lawrence Bragg. De acordo com Bragg, quando um feixe incide na direção normal ao plano uma vibração nos elétrons dos átomos é produzida, de forma que ela estará na mesma frequência da do feixe incidente e produzirá raios X em todas as direções, como é possível observar na figura 3.5. A periodicidade na rede cristalina dos materiais, mesmo que seja pequena, permite com que interferências construtivas e destrutivas ocorram em diferentes direções.

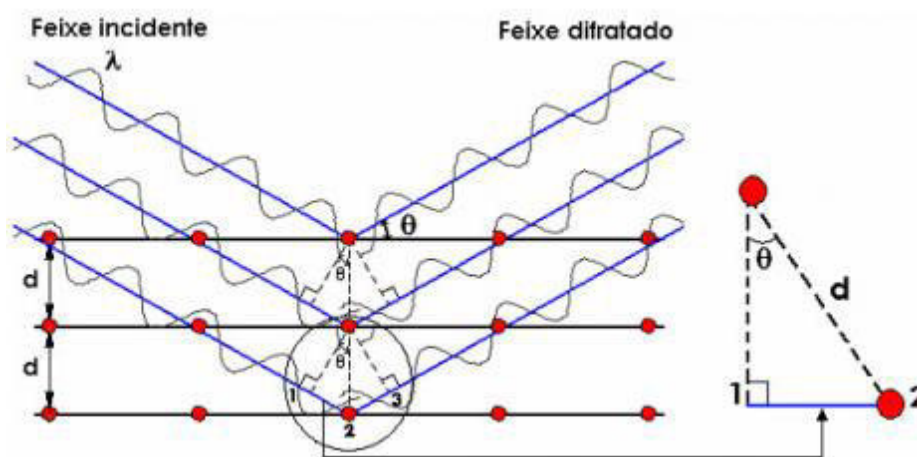


Figura 3.5 – Representação da difração de raios X em um cristal conforme a lei de Bragg [87].

A lei física que rege o fenômeno de difração de raios X é conhecida como Lei de Bragg, representada pela equação (3.1), na qual n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente, d é a distância entre planos adjacentes e θ é o ângulo de incidência do feixe.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.1)$$

As medidas de DRX das amostras de aluminato de estrôncio foram realizadas utilizando um difratômetro da *Rigaku Ultima Plus RINT 2000/PC*, à temperatura

ambiente, no modo de varredura contínua, a uma taxa de 1 °/min, usando radiação Co K α , em um intervalo de 10° a 60°, operando no regime de 40 KV/40 mA. Foram caracterizadas por esse método tanto amostras antes do processo de sinterização a laser, quanto amostras que foram sinterizadas e moídas, a fim de se conhecer a composição das fases cristalinas presentes nas amostras, o possível aparecimento ou desaparecimento de fases e a evolução da cristalinidade nas mesmas a partir dos tratamentos térmicos aplicados.

3.7. Espalhamento Dinâmico de Luz

A técnica de espalhamento dinâmico de luz (EDL) é bastante utilizada na investigação do tamanho de partículas isoladas e de moléculas contidas em arranjos polidispersivos não-isotrópicos e isotrópicos. Partindo do princípio de que partículas suspensas em um solvente estão em movimento Browniano e que elas se movem em decorrência das colisões com partículas constituintes dos solventes, não é difícil de se entender que partículas com diferentes tamanhos se movem em velocidades variadas. Partículas pequenas, por exemplo, movem-se mais rapidamente do que partículas maiores e aglomerados de partículas.

Ao iluminar partículas-alvo com um feixe de laser por um período de tempo t , interferências construtivas acontecem como consequência da luz espalhada em todas as direções. O movimento browniano das partículas no solvente, porém, pode causar também interferências destrutivas em um momento t' como consequência da flutuação da radiação espalhada, o que gera ausência ou diminuição de sinal no sistema de detecção. Tal flutuação no sinal da intensidade da luz espalhada fornece importantes dados sobre tamanhos médios das partículas e também do potencial Zeta [88].

Como pode ser visto por meio da equação (3.2), chamada de equação de Stokes-Einstein, o coeficiente de difusão D é inversamente proporcional ao diâmetro hidrodinâmico d_h das partículas, considerando uma dispersão de partículas esféricas que tem solvente com viscosidade η a uma temperatura constante T .

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_h} \quad (3.2)$$

A validade da equação (3.2) é dada quando as partículas de uma população possuem tamanhos semelhantes. Por meio do diâmetro hidrodinâmico (ou mesmo do raio hidrodinâmico), que caracteriza-se como uma aproximação do diâmetro (ou do raio) geométrico das moléculas ou partículas, os tamanhos das entidades são estimados. O cálculo do diâmetro hidrodinâmico é realizado, portanto, levando em consideração a mobilidade das partículas em uma solução, o que fornece o valor do coeficiente de difusão D .

Obviamente, a velocidade de flutuação da luz espalhada e o coeficiente de difusão das partículas relacionam-se, assim como existe uma função de autocorrelação da intensidade desta radiação espalhada. Após a interação com as partículas, a luz do laser é espalhada e as intensidades da flutuação desta radiação são convertidas em pulsos eletromagnéticos. Tais pulsos são posteriormente tratados e processados por um correlator digital por meio da comparação direta da intensidade de luz espalhada em intervalos sucessivos, com a geração de uma função de correlação bem definida, apresentada na equação (3.3).

$$g(t) = \frac{[I(t).I(t + \tau)]}{[I(t)]^2} \quad (3.3)$$

A comparação da intensidade de luz espalhada que adentra no correlador em um determinado tempo t com outras intensidades após um curto período de tempo ($t + \tau$) fundamentam a teoria da função de correlação representada pela equação (3.3). Não se verifica, no entanto, relação entre os dois sinais quando a intensidade do sinal em um período t é comparada com outra intensidade coletada a um período muito posterior. Isto se dá devido ao rápido decaimento da intensidade em função do tempo de correlação entre um sinal e outro por conta do movimento das partículas em direções randômicas no meio.

Para calcular a distribuição do tamanho, o software do equipamento utilizado necessita conhecer o coeficiente de difusão das moléculas no meio. A função de correlação apresentada na equação (3.2) pode, então, ser reescrita como na equação (3.4).

$$g(t) = A + \sum B e^{(-2q^2 D \tau)} \quad (3.4)$$

Os termos A e B representam, respectivamente, a amplitude da onda e a linha de base para um tempo infinito. O termo D corresponde ao coeficiente de difusão do meio, como descrito anteriormente, e q ao o vetor de espalhamento. Este último é dado pela equação (3.5), na qual n corresponde ao índice de refração do líquido onde estão dispersas as partículas, θ ao ângulo de detecção da luz espalhada e λ_o ao comprimento de onda da radiação incidente.

$$q = \left(\frac{4\pi n}{\lambda_o} \right) \text{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (3.5)$$

Os dados de saída de uma medida de EDL podem ser apresentados, basicamente, como uma distribuição do número de partículas, do seu volume e da intensidade do espalhamento (ordenada) em função do diâmetro hidrodinâmico ou raio hidrodinâmico das partículas (abscissa). Ao considerar, por exemplo, dois grupos de partículas com diâmetros médios de 5 nm e 50 nm, como apresentado na figura 3.6, é possível perceber que o espalhamento de luz é considerado de maneira diferente para os gráficos plotados em função de diferentes coordenadas. No gráfico a) da figura 3.6, que apresenta um gráfico do diâmetro hidrodinâmico em nanômetros versus a porcentagem do número de partículas, nota-se dois grupos de partículas com tamanhos médios bem definidos. Este tipo de distribuição é conhecida como distribuição bi-dispersa. Na contagem por número, a proporção é dada em 1:1.

No gráfico b) da figura 3.6 o diâmetro das partículas está plotado em função do volume das mesmas. Um pico bem maior na região das partículas com diâmetro hidrodinâmico de 50 nm pode ser visualizado, isto porque o volume de uma esfera é dado por $V = \frac{4\pi r^3}{3}$. Deste modo, uma partícula com diâmetro de 50 nm possui um volume de 65.449,8 nm³, enquanto que uma partícula com diâmetro de 5 nm terá um volume de 65,5 nm³. Tal fato se reflete no gráfico resultante da medida, de modo a mostrar que a nanopartícula de 50 nm possui um volume 1.000 vezes maior.

O gráfico c) da figura 3.6 mostra, por sua vez, o diâmetro hidrodinâmico dos dois grupos de partículas como uma função da intensidade de espalhamento de luz pelas mesmas. Da aproximação de Rayleigh (inserir referência do manual do equipamento), tem-se que a intensidade espalhada pela partícula é proporcional à sexta potência do seu diâmetro ($I \sim D^6$). Logo, a intensidade da partícula de 50 nm será um milhão de vezes maior.

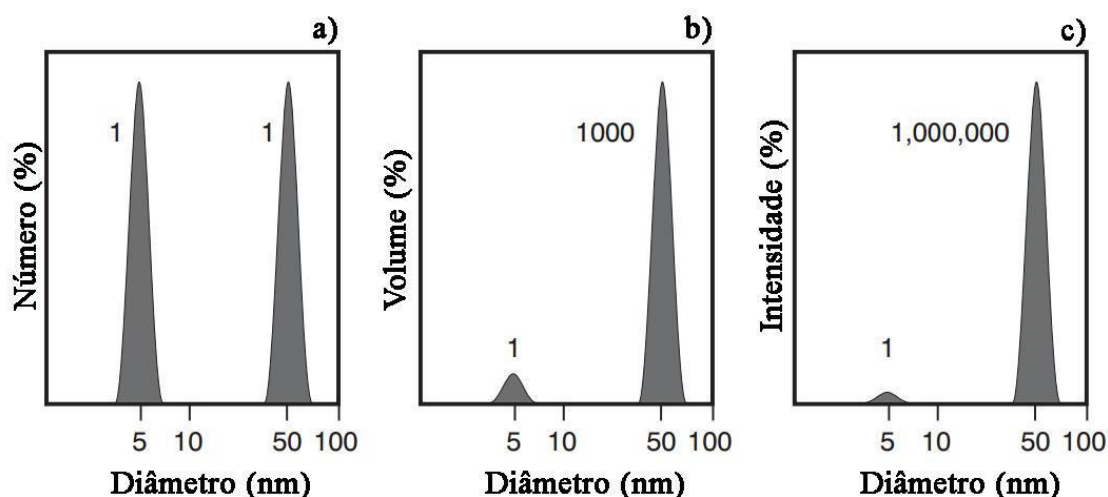


Figura 3.6 – Exemplificação de resultados de DLS de distribuição do diâmetro hidrodinâmico em função do número (a), do volume (b) e da intensidade do espalhamento das partículas (c), considerando-se dois grupos de diferentes tamanhos em igual número [89].

A investigação da distribuição do tamanho das partículas de um pó se faz, então, muito importante por essa variável influenciar propriedades e características específicas dos materiais, tais como resistência mecânica, densidade e propriedades ópticas, magnéticas, elétricas e térmicas de um produto final.

Medidas de tamanho de partícula por Espalhamento Dinâmico de Luz (EDL) foram realizadas com a utilização do equipamento *ZetaSizer Nano ZS*, da *Malvern Instruments*, UK, ilustrado na figura 3.7, que possui laser de He-Ne operando em 633 nm e detector fixo no ângulo de 173°. Sua resolução permite a identificação de partículas que vão de 0,03 nm a 10 micrometros. Para a medida, 1 mg dos pós antes e após a sinterização a laser foram suspensos em 50 mL de Etileno Glicol. Um ultrassom de ponta da *Cole Parmer Instruments* com 500 Watts, modelo *Ultrasonic Processor CP 505*, com amplitude a 25%, foi utilizado durante 4 repetições de 5 minutos, com intervalo de 2 minutos entre cada repetição, a fim de desaglomerar as partículas e homogeneizar cada suspensão. Após isso, 5 mL das suspensões foram coletados à meia altura e depositados

em cubeta de quartzo para análise. Após cada medida, cada suspensão foi novamente redispersada e uma nova coleta à meia altura foi feita, de modo que cada suspensão foi analisada por meio do método 5 vezes, a fim de garantir uma boa estimativa do tamanho das partículas presentes na suspensão. Os gráficos apresentados na seção de resultados e discussão são resultados de médias aritméticas das medidas realizadas e foram adquiridos em função do número de partículas e da intensidade de espalhamento, considerando-se o modelo esférico.



Figura 3.7 – Equipamento *ZetaSizer Nano ZS* utilizado na análise de distribuição do tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz [90].

3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizada há vários séculos na caracterização de materiais, a microscopia é uma técnica que consiste, fundamentalmente, na utilização de um conjunto de lentes e uma fonte de luz com o objetivo de projetar imagens ampliadas de objetos. Na microscopia eletrônica, o uso de lentes eletromagnéticas e feixes de elétrons possibilita o estudo da microestrutura dos mais variados tipos de materiais.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada no estudo da morfologia da microestrutura dos materiais, permitindo estudar as relações existentes entre seus defeitos e suas propriedades. A técnica possibilita a aquisição de imagens com altíssima

ampliação e resolução e, consequentemente, a obtenção de diversas informações de vários tipos de amostras.

Na técnica de MEV o processo de formação das imagens ocorre quando um feixe primário de elétrons colide de maneira inelástica com a amostra, seguida da emissão de elétrons secundários, Auger, retroespalhados, raios X característicos e radiação ultravioleta/visível. Cada tipo de emissão pode ser coletado por detectores específicos apropriados e gerar diferentes tipos de informação. Os elétrons secundários são os mais utilizados no conhecimento da topografia de amostras [91]. O esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura é ilustrado na figura 3.8.

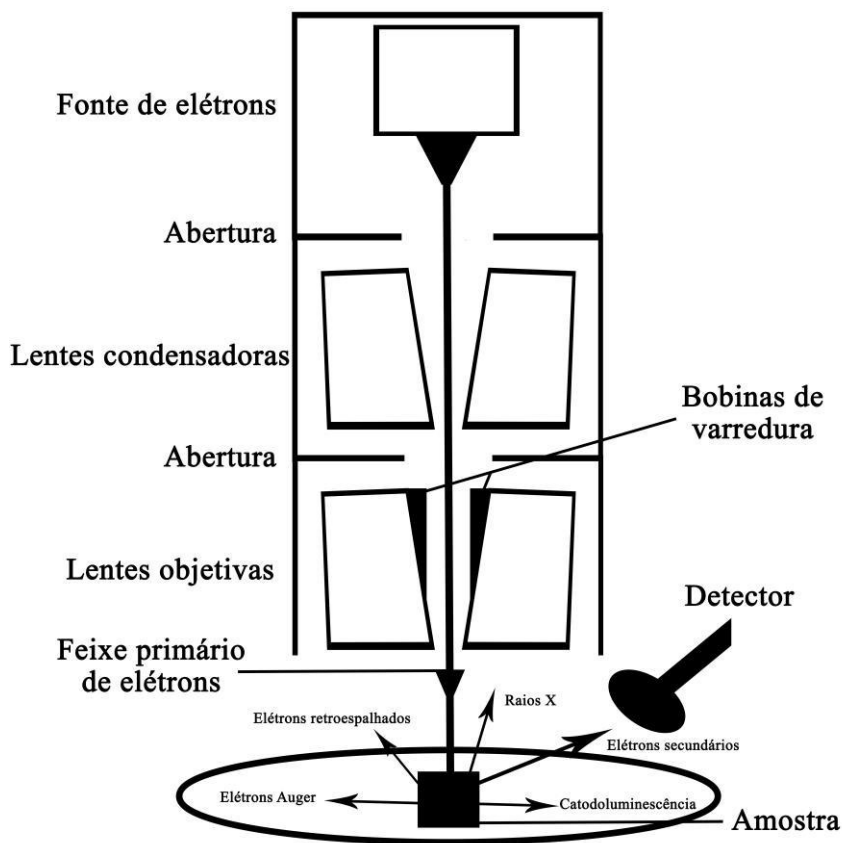


Figura 3.8 – Esquema de funcionamento de um microscópio para MEV.

As micrografias de MEV das amostras foram adquiridas a partir de um microscópio JEOL JSM-7500F, localizado no Centro Multiusuário de Nanotecnologia da Universidade Federal de Sergipe (CMNano/UFS). Para aquisição das imagens, 1 mg dos pós de aluminato de estrôncio antes e após a sinterização a laser foram dispersados em 50

mL de Etileno Glicol P.A. (*Synth*). Da mesma forma como foi feito para a investigação do tamanho de partícula por meio de espalhamento dinâmico de luz (EDL), um ultrassom de ponta da *Cole Parmer* com 500 Watts, modelo *Ultrasonic Processor 505*, com amplitude de 25%, foi utilizado durante 4 repetições de 5 minutos, com intervalo de 2 minutos entre cada repetição, a fim de desaglomerar as partículas e homogeneizar cada suspensão. Uma porcentagem das amostras dispersadas foi coletada à meia-altura da dispersão e, em seguida, depositada em substratos de grafite.

A superfície de fratura de uma pastilha sinterizada sem nenhum tipo de tratamento térmico, químico ou polimento também foi analisada por microscopia eletrônica. Para a captura das imagens da superfície de fratura, ambos os lados de uma pastilha fraturada foram presos a discos de grafite previamente usinados.

3.9. Fotoluminescência e tempo de decaimento

A fotoluminescência, técnica do ramo da espectroscopia eletrônica, abrange radiação com fótons de baixa energia e baixa intensidade, utilizando, em geral, a faixa da radiação eletromagnética que vai do ultravioleta próximo, passando pelo visível, até o infravermelho próximo [11].

O fenômeno de fotoluminescência fundamenta-se na emissão de luz por uma amostra através de sua excitação por uma fonte de luz. Esta emissão pode acontecer durante ou até mesmo após a absorção de fótons. A técnica possibilita o estudo do processo de excitação e emissão de materiais fluorescentes, cuja emissão luminescente ocorre ao mesmo tempo em que há excitação e encerra quando a fonte é desligada, e de materiais fosforescentes ou com persistência luminosa, que possuem emissão tardia, ou seja cuja emissão continua a acontecer após o desligamento da fonte de excitação [92].

Com o objetivo de mapear espectros de emissão das amostras antes e após a sinterização a laser, medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas com a utilização de um espectrofluorímetro *ISS PCI*, ilustrado na figura 3.9, com lâmpada de Xenônio de 300 W e um monocromador com resolução de 0,25 nm para a excitação, operando entre 200 e 800 nm. Os espectros de emissão foram obtidos a partir da utilização de um espectrômetro HR 2000 da *Ocean Optics*, que dispõe de detectores do tipo CCD operando de 200 a 1100 nm, com fenda de 1 mm e resolução de 0,1 nm. O espectrômetro, quando acoplado ao espectrofluorímetro, capta a luz emitida pelo material e converte em sinal

elétrico que é, por sua vez, processado por um computador. O comprimento de onda de excitação foi variado a cada 5 nm, em um intervalo que variou de 200 a 300 nm para a amostra antes da sinterização e de 255 a 400 para a amostra após a sinterização. A fim de se observar melhor os resultados obtidos, os gráficos foram construídos tridimensionalmente por meio do software *Surfer 8.0* (Golden Software, Inc.). As intensidades dos espectros de emissão coletados com diferentes comprimentos de onda de excitação foram corrigidas levando-se em consideração a intensidade da luz de excitação em cada um dos comprimentos de onda.

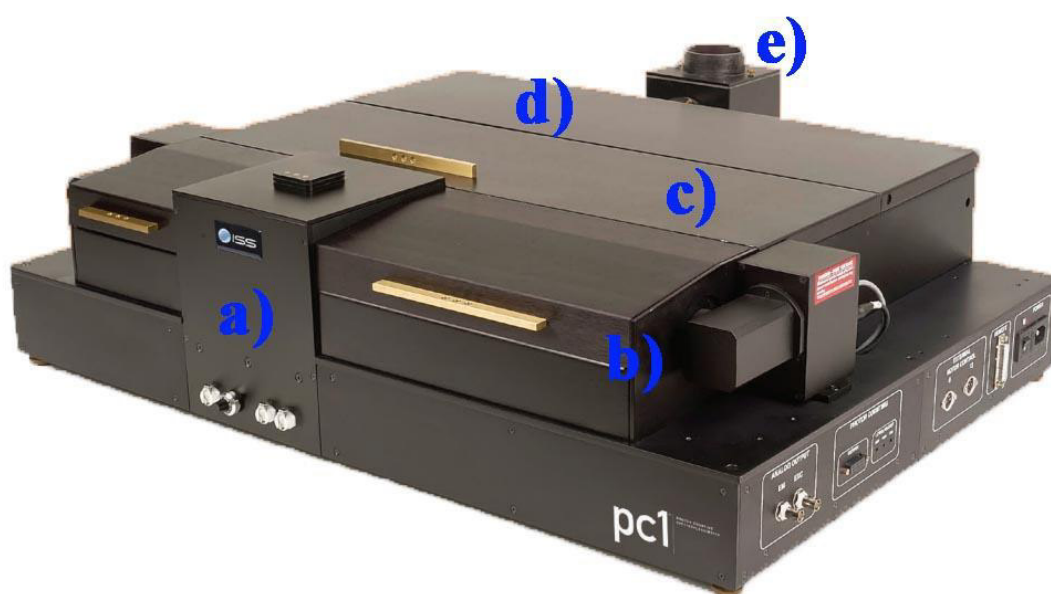


Figura 3.9 – Espectrofluorímetro ISS PC1. Locais onde ficam instalados: a) porta-amostra removível e de ângulos ajustáveis; b) conjunto de lentes; local onde é acoplado o espectrômetro ou a fotomultiplicadora; c) caminho óptico para otimização da luz de excitação; d) monocromador de excitação; e) lâmpada de xenônio (adaptado de [93])

O tempo de vida de emissão luminescente da amostra após a sinterização a laser foi medido por meio do mesmo equipamento, porém com utilização de uma fotomultiplicadora. O comprimento de onda de excitação que gera maior intensidade de emissão, de acordo com o espectro 3D apresentado, foi utilizado para isto. A excitação foi mantida durante 120 segundos, tempo suficiente para produzir a saturação do preenchimento dos estados excitados conforme verificado no espectro durante a medida, e, cessada a excitação, a emissão foi registrada em função do tempo. Dos resultados foi possível extrair os valores dos tempos de decaimento típicos dos processos luminescentes.

3.10. Fluorescência de raios X

A técnica de fluorescência de raios X compreende à obtenção do espectro de emissão fluorescente característico de um elemento químico por meio de uma fonte de excitação controlada. A fonte utilizada para isto pode ser um tubo de raios X, radiação alfa ou gama, sendo estas provenientes de fontes radioativas, ou ainda um feixe de partículas carregadas advindas de aceleradores. A fluorescência se dá a partir da ejeção dos elétrons de camadas eletrônicas mais internas do átomo, por meio da incidência de radiação por uma fonte de excitação. A vacância gerada pela ausência dos elétrons ejetados é ocupada por elétrons mais externos e, então, um fóton de energia na faixa dos raios X é emitido [94]. Por conta das variadas transições eletrônicas, os espectros de emissões de cada elemento químico são, por sua vez, bem característicos, tornando a técnica de fluorescência de raios X muito utilizada em análises quantitativas e qualitativas dos materiais.

Neste trabalho medidas de fluorescência de raios X de fritas cerâmicas adquiridas foram feitas, com o intuito de conhecer os óxidos que as compõem e suas respectivas quantidades, de modo a caracterizá-las qualitativa e quantitativamente. A caracterização foi realizada por meio de um equipamento da *Bruker*, modelo *S4 PIONEER*, operando com tensão de 60 kV e corrente de 10 mA. Aproximadamente 10 gramas do material conformado em forma de pastilha foi utilizado na medida. Na câmera do equipamento foi feito vácuo e, logo após, uma mistura de 90% de argônio e 10% de metano foi inserida para detecção de comprimentos de ondas maiores.

Capítulo 4 – Resultados e discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Introdução

Neste capítulo os resultados obtidos através dos métodos descritos na seção anterior serão apresentados. O estudo incluiu análises térmicas por Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria, além de caracterizações feitas por meio das técnicas de difração de raios X, medidas feitas por espalhamento dinâmico de luz, por meio da microscopia eletrônica de varredura, fotoluminescência, além de medida de tempo de decaimento de luminescência e fluorescência de raios X.

4.2. Exposição do pigmento à luz UV

Após a calcinação do xerogel, o pó foi exposto à luz ultravioleta de comprimento de onda igual a 365 nm em ambiente escuro. A exposição revelou que o pó calcinado emite luz na cor vermelho enquanto a fonte de excitação permanece ligada, como é mostrado na figura 4.1. Na matriz do aluminato de estrôncio nessa fase, a emissão na região do vermelho é característica do Eu^{3+} [95].



Figura 4.1 – Pó de SrAl_2O_4 exposto à radiação ultravioleta em ambiente escuro após calcinação

A técnica de sinterização a laser teve neste trabalho, fundamentalmente, como objetivo a redução do íon trivalente de európio, com consequente eliminação de fases

adicionais não desejadas, como a $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, que foi visualizada por meio de difratometria de raios X antes da sinterização a laser como será mostrado posteriormente, e não a densificação de corpos cerâmicos. Por meio da sinterização foram obtidas pastilhas com propriedades luminescentes interessantes, as quais foram maceradas a fim de serem utilizadas na forma de pó aplicado, por conseguinte, em placas cerâmicas. O pó de SrAl_2O_4 obtido após a maceração das pastilhas também foi exposto à radiação ultravioleta em ambiente escuro, como pode ser visualizado por meio da figura 4.2, que revela a emissão do material na cor verde após o desligamento da fonte de excitação, característica do íon Eu^{2+} na matriz do aluminato [95]. O resultado evidencia a eficiência da técnica de sinterização a laser de CO_2 na redução de Eu^{3+} para Eu^{2+} , como desejado inicialmente.



Figura 4.2 – Pó de SrAl_2O_4 exposto à radiação ultravioleta em ambiente escuro após sinterização a laser

Após a segunda queima em forno de queima rápida, o pó resultante da maceração das pastilhas sinterizadas foi novamente exposto à luz ultravioleta, sob a qual nenhuma alteração visual foi percebida, o que denota a resistência térmica da propriedade de luminescência persistente do material por meio da não-oxidação do Eu^{3+} . Tal resultado é importante por provar que a utilização deste pigmento para fins diversos na indústria é realmente possível, já que o pigmento pronto normalmente necessita passar novamente por elevadas temperaturas quando aplicado a pisos e revestimentos.

4.3. DTA/TG dos precursores de SrAl_2O_4

Na figura 4.3 são apresentadas as curvas de *DTA* (Análise Térmica Diferencial) e de *TG* (Análise Termogravimétrica) do xerogel de partida produzido para o sistema estrôncio-alumínio. É possível identificar a perda de aproximadamente 25% de massa em cerca de 120 °C por meio da curva de *TG*, associada a eventos endotérmicos, observados em torno de 60 °C e 120 °C na curva de *DTA*. A eliminação da água residual absorvida pelo xerogel higroscópico é o fenômeno responsável por tal perda de massa da amostra. Outro evento endotérmico ocorre próximo de 180 °C e se refere, provavelmente, à combustão de precursores orgânicos, tais como aminoácidos, contidos da água de coco [96].

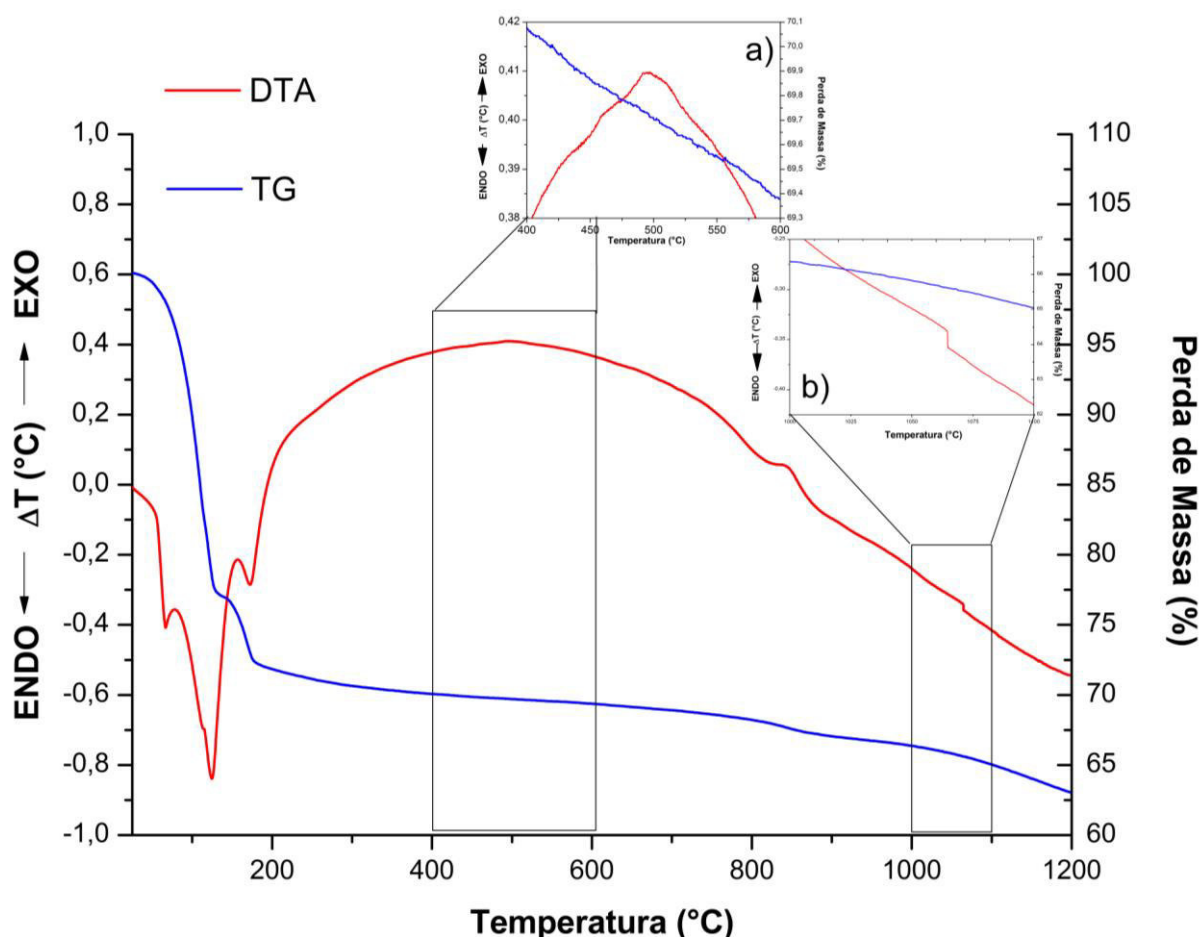


Figura 4.3 – Curvas de *DTA* e *TG* do xerogel do sistema estrôncio-alumínio.

Na região em torno de 500 °C, ampliada no inset a) do gráfico apresentado na figura 4.3, e em torno de 850 °C eventos exotérmicos são visualizados e estes podem estar

relacionados à cristalização de precursores, em um processo que também pode envolver perda de massa. Na temperatura próxima de 1060 °C uma banda exotérmica discreta, que pode ser visualizada por meio do inset b), pode estar associada à cristalização de fase do aluminato de estrôncio SrAl_2O_4 . No processo de cristalização do óxido, a perda total de massa foi de cerca de 37%.

4.4. Difractometria de raios X

Na figura 4.4 são apresentados os difratogramas das amostras antes e após a sinterização a laser de CO_2 , em comparação com os padrões de difração das fases monoclinica e hexagonal do SrAl_2O_4 , obtidos do banco de dados cristalográficos ICSD (*Inorganic Crystallography Structure Database* – Portal da Pesquisa – CAPES), com números 26466 e 153164, respectivamente.

É possível afirmar por meio do difratograma da amostra antes da sinterização que a fase desejada, SrAl_2O_4 , foi formada com sucesso, porém com a presença de dois picos pouco intensos da fase $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$. Além disso, nota-se uma inversão na intensidade relativa dos picos em $2\theta = 33,08^\circ$, associado aos planos $(\bar{2}11)$ da fase monoclinica do SrAl_2O_4 e o pico em $2\theta = 34,15^\circ$ que seria o pico associado aos planos (220) da fase monoclinica. Esta inversão de intensidade é devida a presença da fase hexagonal do SrAl_2O_4 , como pode ser visto na figura 4.4, que apresenta o pico de difração de maior intensidade associado aos planos (102) em $2\theta = 33,8^\circ$. A coexistência das fases monoclinica e hexagonal foi relatada diversas vezes na literatura, ocorrendo por meio de diferentes métodos de síntese e em variadas temperaturas e composições [41, 97]. É possível notar ainda que os picos de difração são largos, que podem indicar que o material tem dimensões nanométricas.

O difratograma da amostra sinterizada a laser revela, por sua vez, a formação da fase SrAl_2O_4 unicamente, o que pode ser explicado pela alta temperatura do feixe de laser incidente sobre a amostra. Ademais, é possível notar que os picos tem melhor relação sinal-ruído e são mais estreitos, o que pode indicar maior tamanho dos cristalitos e aumento da cristalinidade do material. Nenhum pico de fases relacionadas ao dopante e ao codopante podem ser vistos, o que mostra que seus íons foram dissolvidos com sucesso na matriz do SrAl_2O_4 , como almejado.

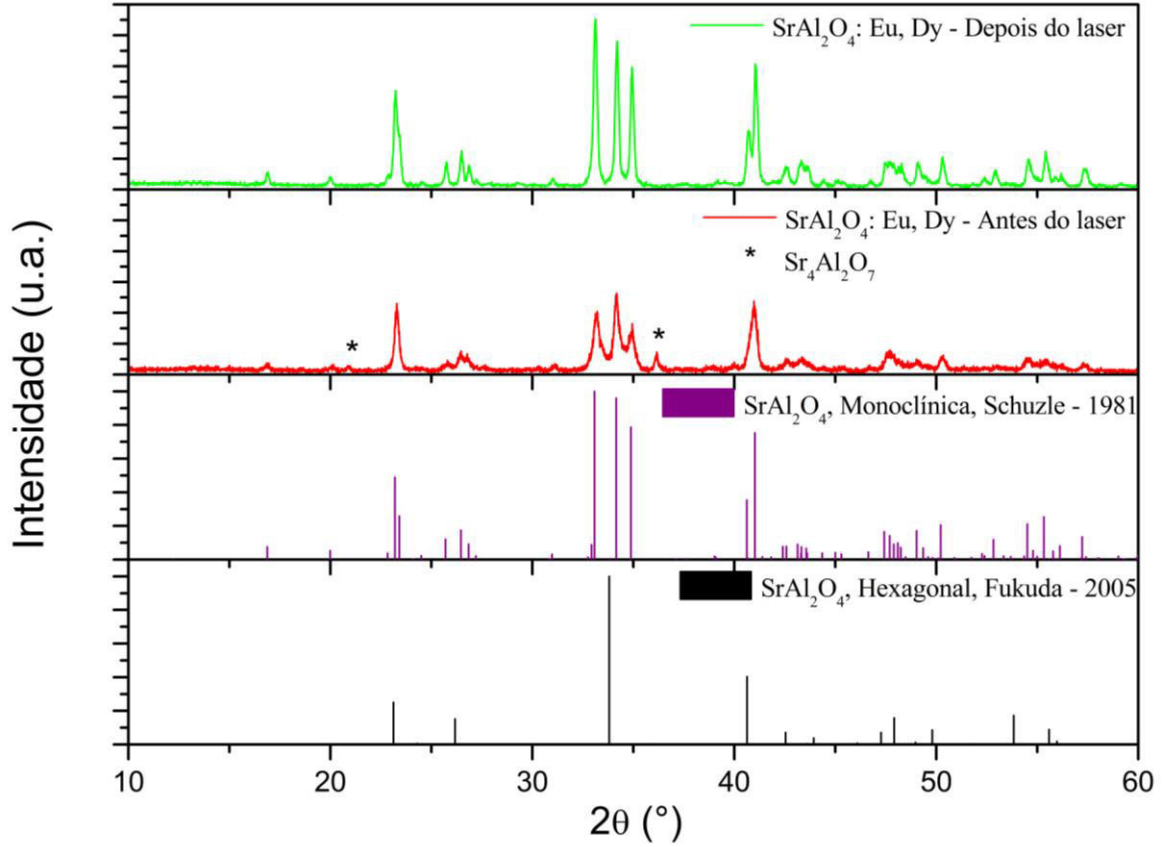


Figura 4.4 – Difratogramas de raios X de SrAl_2O_4 calcinado a $1100^\circ\text{C}/4\text{h}$ e após sinterização a laser de CO_2 .

A fim de estabelecer a razão entre as estruturas monoclínica e hexagonal, Henderson e Taylor propuseram em 1982 o uso da equação 4.1 [98], que se relaciona neste trabalho da seguinte forma: na equação, o termo $\bar{2}11_{mon}$ refere-se no padrão de difração à intensidade do pico da amostra antes da sinterização a laser na posição $33,22^\circ$ e da amostra sinterizada na posição $33,12^\circ$; já o termo $220_{mon} + 102_{Hex}$ está relacionado ao pico na posição $34,18^\circ$ antes da sinterização e na posição $34,20^\circ$ após a sinterização, que corresponde à superposição de picos das duas estruturas cristalográficas.

$$R = \frac{\bar{2}11_{mon}}{220_{mon} + 102_{Hex}} \quad (4.1)$$

Segundo os autores, R apresentará valores próximos a 1,09 se somente estiver presente a fase monoclinica. Caso o valor de R esteja abaixo de 1,09, no entanto, a fase hexagonal estará presente em maiores quantidades. Os valores de R para as amostras produzidas neste trabalho foram calculados para tal estimativa. Foi verificado que a amostra antes da sinterização a laser apresentou $R = 0,775$ e a amostra após a sinterização apresentou $R = 1,149$, o que demonstra majoritária presença da fase hexagonal na amostra antes do tratamento térmico a laser e aumento na presença da fase monoclinica após o tratamento.

4.5. Espalhamento Dinâmico de Luz (EDL)

A figura 4.5 apresenta gráficos de EDL, nos quais a distribuição do tamanho das partículas é apresentada em função da intensidade e do número de partículas contidas nas amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, Dy antes e após a sinterização a laser. As figuras 4.5a e 4.5c apresentam os gráficos típicos do número de partículas e da intensidade em função do diâmetro para amostras antes da aplicação do laser e as figuras 4.5b e 4.5d gráficos equivalentes para amostras após a aplicação do laser.

Os dois gráficos, de número e de intensidade, são mostrados para evidenciar diferentes regiões de tamanho, já que a intensidade do espalhamento é proporcional à sexta potência do raio enquanto que o número não depende do raio. Vale a pena mencionar ainda que o diâmetro ou raio obtido em experimentos de EDL, via de regra, não representam diretamente o tamanho das partículas e sim o raio ou diâmetro hidrodinâmico, chamado também de raio ou diâmetro de giro, que depende de como as partículas executam o movimento Browniano no fluido no qual estão suspensas [99]. Se, por exemplo, as partículas são esféricas, o tamanho obtido por EDL representa o raio ou diâmetro das partículas adicionado da camada de solvatação do fluido que se move junto com as partículas. Se as partículas estão aglomeradas e o aglomerado se desloca no fluido como uma entidade única, o tamanho será representativo do raio de giro do aglomerado [100]. Estas características, no entanto, não impedem que a técnica de EDL possa ser usada para analisar partículas nanométricas. Ela serve como uma técnica para estimar o tamanho de um conjunto de partículas em suspensão num fluido servindo, em particular, para determinar se existem aglomerados ou não. Em medidas comparativas entre

amostras de mesma natureza a EDL é útil porque a variação do tamanho das partículas pode ser identificada facilmente.

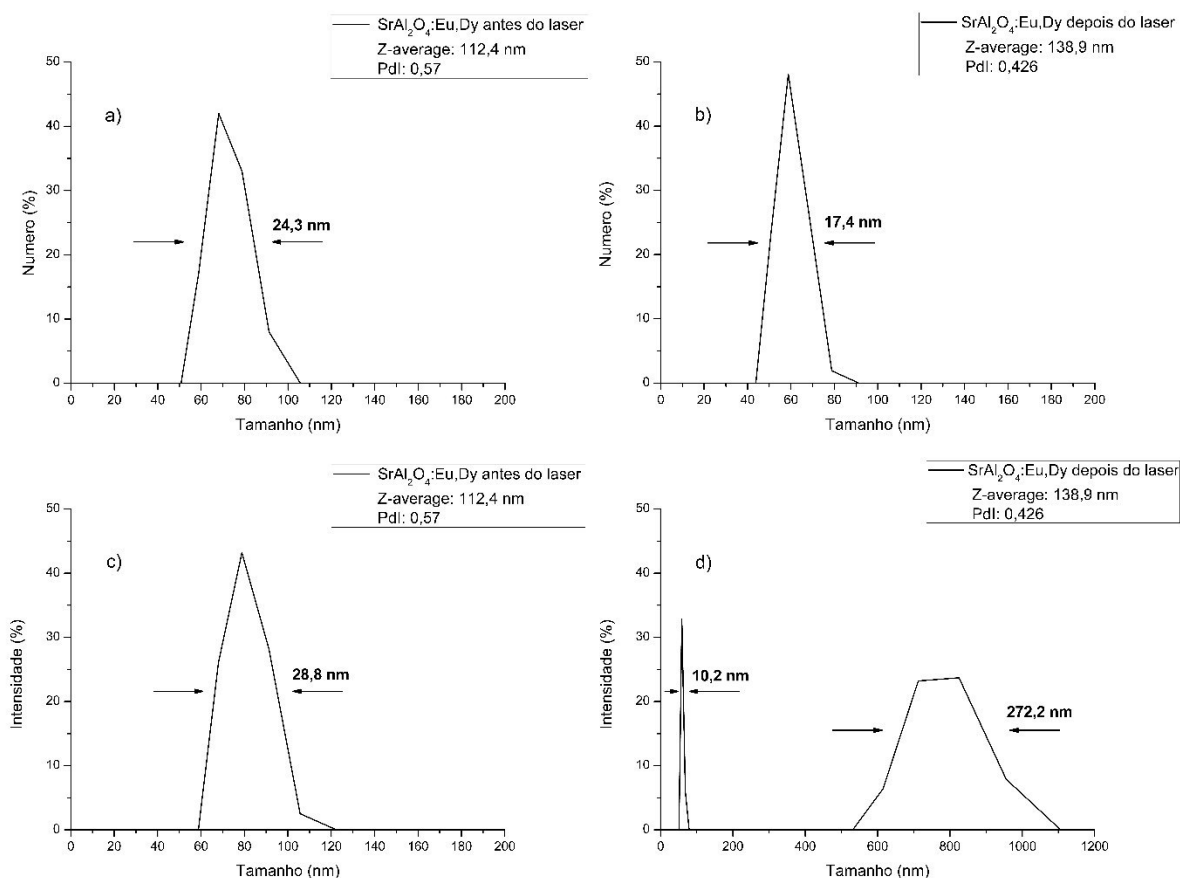


Figura 4.5 – Medidas da distribuição do tamanho de partículas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ por EDL: a) e c) antes da sinterização a laser, com tamanho em função do número e da intensidade, respectivamente; b) e d) após a sinterização a laser, com tamanho em função do número e da intensidade, respectivamente.

Neste contexto, então, é possível ver nas amostras antes de serem submetidas ao tratamento com laser (figuras 4.5a e 4.5c) que as partículas se dividem em dois grupos com diâmetros hidrodinâmicos médios de cerca de 68 nm e 79 nm, respectivamente, e larguras de distribuição à meia altura de cerca de 24 nm e 29 nm. Para as amostras após o tratamento com laser (figuras 4.5b e 4.5d), por sua vez, é possível perceber que as partículas nanométricas continuam a existir, representadas pelos picos com diâmetros médios em aproximadamente 59 nm em ambos e larguras de distribuição à meia altura de cerca de 17 nm, na distribuição por número de partículas, e 10 nm, na distribuição por intensidade. Nota-se adicionalmente o aparecimento de uma banda larga, evidente apenas na distribuição por intensidade, associada a partículas maiores ou aglomerados de

partículas com diâmetro médio de 769 nm e largura de 272 nm. Esta banda é nítida na figura 4.5d exatamente porque a intensidade de espalhamento é muito maior para partículas maiores do que para as menores, como discutido anteriormente. Tais resultados são confirmados com as imagens de MEV e outras conclusões são apresentadas.

4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na figura 4.6 são apresentadas imagens de MEV de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ antes da sinterização a laser. Por meio dela é possível observar a formação do pigmento nanoestruturado na forma de nanofolhas com espessuras menores que 100 nm, que chegam a se sobrepor umas sobre as outras, formando grandes placas, e também como nanopartículas de formas irregulares aglomeradas em blocos micrométricos do material.

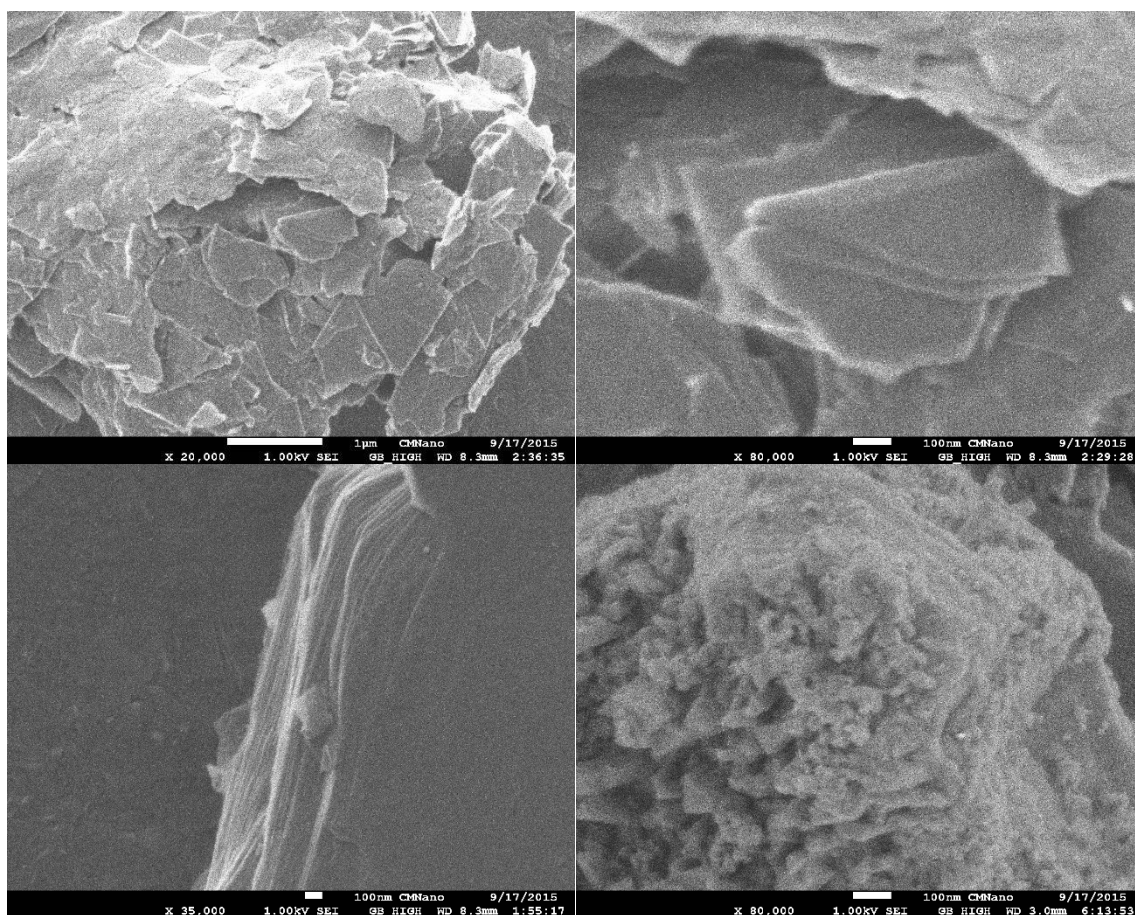


Figura 4.6 – Imagens de MEV da amostra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ antes da sinterização a laser de CO_2 .

Resultados um pouco diferentes podem ser visualizados na figura 4.7, que apresenta micrografias de MEV da amostra após a sinterização a laser. Por meio dela é possível observar o crescimento das partículas vistas antes da sinterização, justificado pela utilização de alta temperatura no processo. Contudo, ainda são encontradas partículas com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, além de serem vistas também placas formadas pela sobreposição de nanofolhas do material e blocos micrométricos que parecem ser um pouco maiores do que os anteriormente mostrados, visto que a sinterização causa a coalescência e, conseqüentemente, o crescimento de partículas.

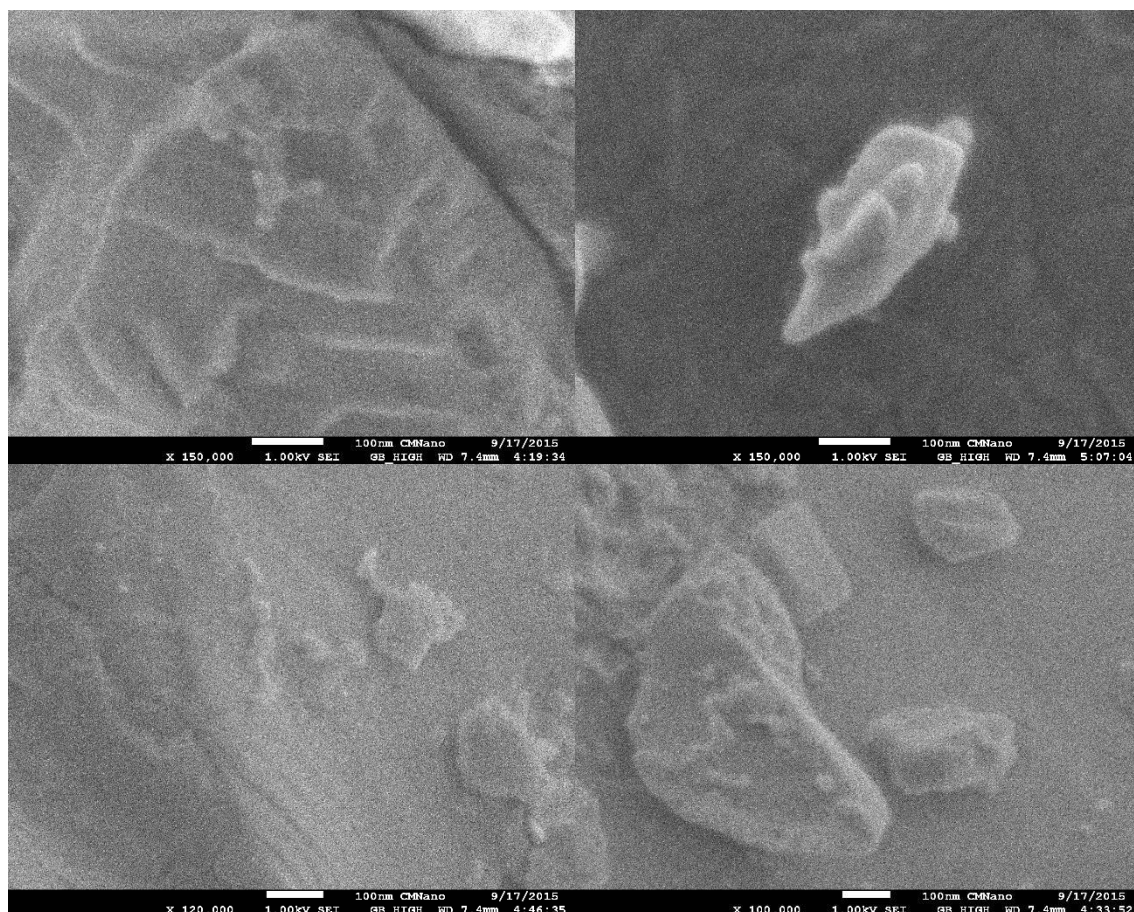


Figura 4.7 – Imagens de MEV da amostra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ após sinterização a laser de CO_2 .

Na figura 4.8 são apresentadas micrografias da superfície de fratura das pastilhas sinterizadas a laser. Por meio delas é possível perceber que a fratura ocorrida é do tipo transgranular, ou seja, com propagação da trinca através dos grãos e não na região dos contornos. Este tipo de fratura é consequência, possivelmente, da alta temperatura

alcançada pelo laser de CO₂ no processo de sinterização, que propicia uma grande coesão entre os contornos dos grãos formados. Observa-se, além disso, alta eficiência da sinterização no que se refere à densificação do corpo sinterizado, o que pode ser explicado pela alta temperatura decorrente do processo e pelo alto grau de empacotamento das nanofolhas formadas por meio do método de síntese utilizado no momento em que o pó calcinado é prensado uniaxialmente. A presença de poros não é percebida nas micrografias.

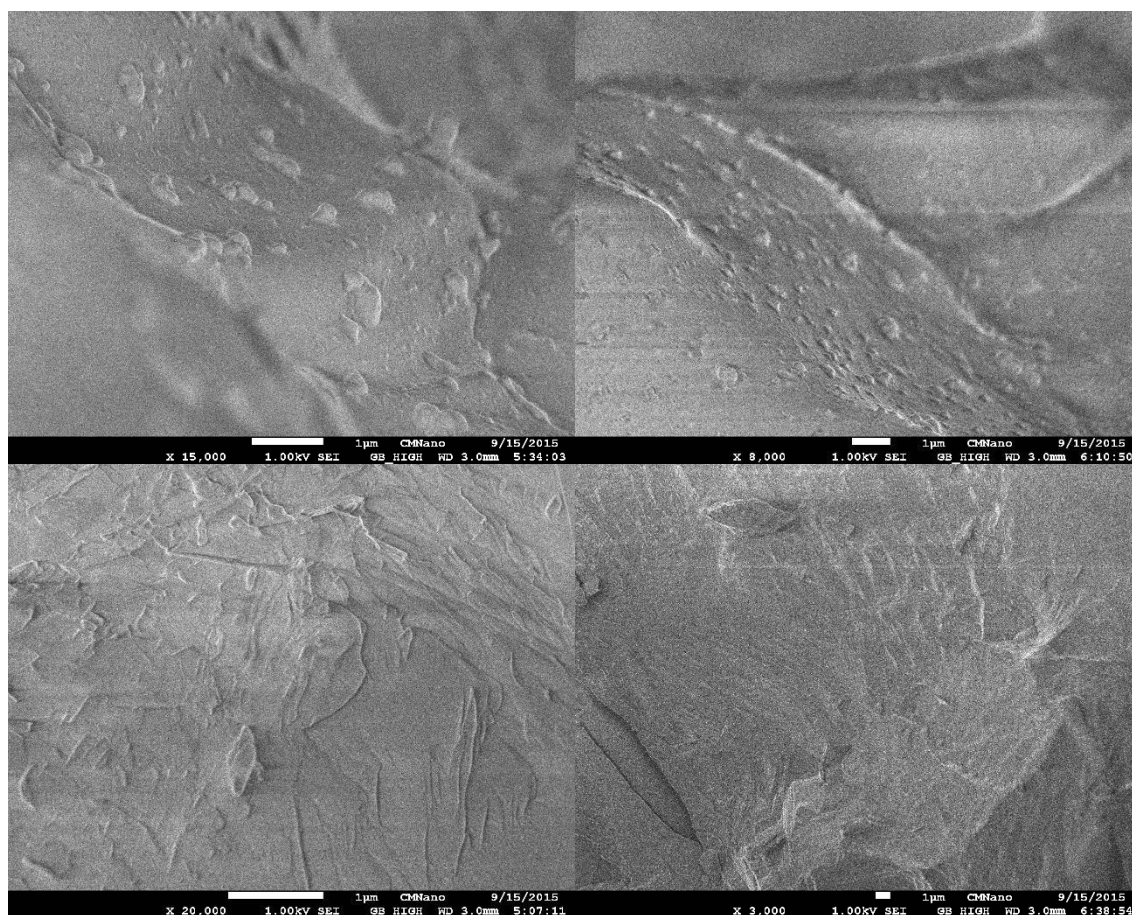


Figura 4.8 – Imagens de MEV da superfície de fratura de amostra de pastilha de SrAl₂O₄:Eu, Dy após sinterização a laser de CO₂.

4.7. Fotoluminescência

Na figura 4.9 é exibido o espectro de emissão da amostra de SrAl₂O₄ codopada com Eu e Dy antes do tratamento térmico em laser de CO₂. As medidas, após terem sido devidamente corrigidas pela intensidade de excitação, como descrito no procedimento

experimental, foram organizadas na forma de um gráfico em 3 dimensões, com os eixos X e Y sendo os comprimentos de emissão e excitação, respectivamente, e o eixo Z a intensidade de emissão. Por meio do espectro é possível notar picos de emissão estreitos e característicos do Eu^{3+} , com emissão principal em aproximadamente 625 nm, região na qual a cor vermelha é característica [101]. Estas emissões são associadas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0 \text{ a } 7$) dos íons de Eu^{3+} [102]. Esta figura indica ainda que a máxima emissão é obtida com comprimento de onda de excitação próximo de 265 nm (4,7 eV).

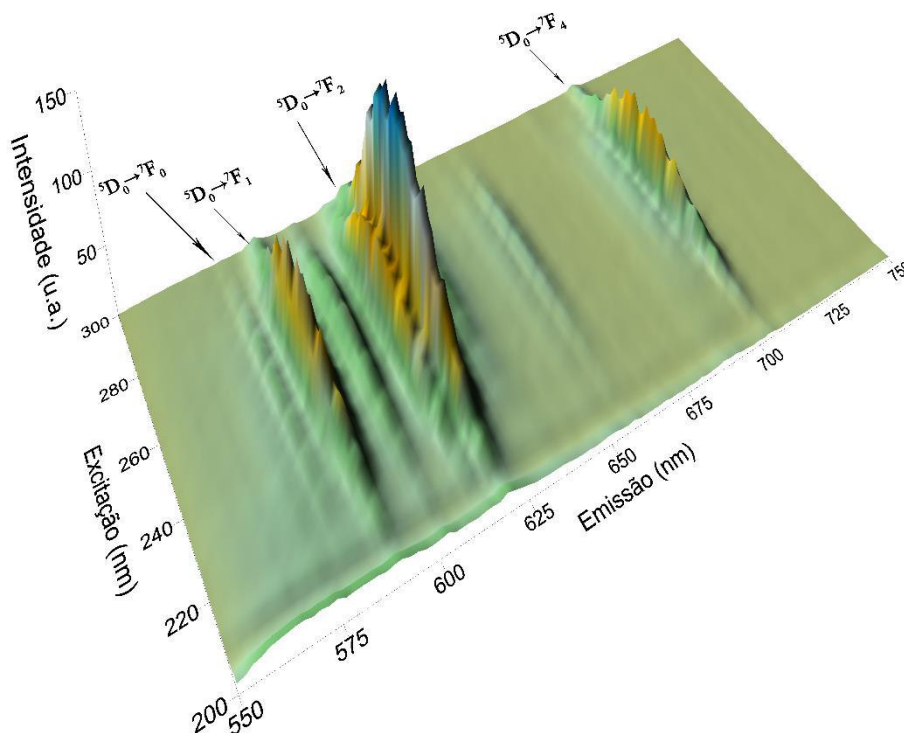


Figura 4.9 – Espectro de emissão de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ em três dimensões antes da sinterização a laser de CO_2 .

O espectro 3D da amostra após o tratamento térmico em laser de CO_2 é exibido na figura 4.10. Nele observam-se bandas de emissão características do Eu^{2+} , em que a mais intensa localiza-se em torno de 520 nm e se refere à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} [103]. O resultado confirma a redução da maior parte do Európio, inicialmente trivalente, para o estado bivalente após a sinterização a laser. O máximo da emissão do Eu^{2+} é obtido com comprimentos de onda de excitação em torno de 350 nm (3,5 eV). A cor característica da emissão nessa região é o verde.

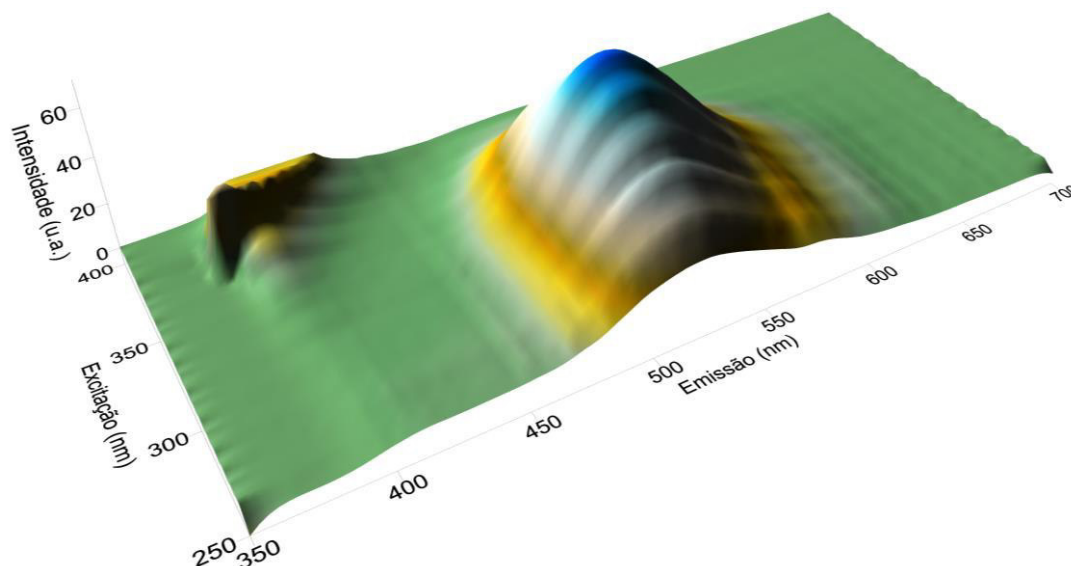


Figura 4.10 – Espectro de emissão de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ em três dimensões após a sinterização a laser de CO_2 .

Picos de emissão menos intensos podem ser visualizados em torno de 590 nm e 620 nm por meio da figura 4.10. Tais emissões, associadas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} , respectivamente, denotam que parte do Eu^{3+} não é reduzido na fase de síntese, o que já havia sido verificado por Clabau *et al.* anteriormente [12].

4.8. Decaimento da luminescência do pigmento após sinterização a laser

Na figura 4.11 é apresentada a curva de decaimento de luminescência da amostra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ após a sinterização a laser. A linha tracejada no gráfico indica a contagem de fundo média obtida antes de iniciar a excitação da amostra. Nota-se nesta figura que a luminescência do material cessa totalmente cerca de 100 minutos depois de retirada a excitação. O rápido decaimento inicial se deve principalmente a emissão dos íons de Eu^{2+} , já que a transição é permitida pelas regras de seleção espectroscópicas. O prolongamento da emissão, que pode ser visto por meio da curva, se dá devido ao armadilhamento de elétrons e buracos nos novos níveis de energia criados com a introdução dos íons Dy^{3+} , responsáveis pelo aumento do número de armadilhas e pela profundidade das armadilhas [104].

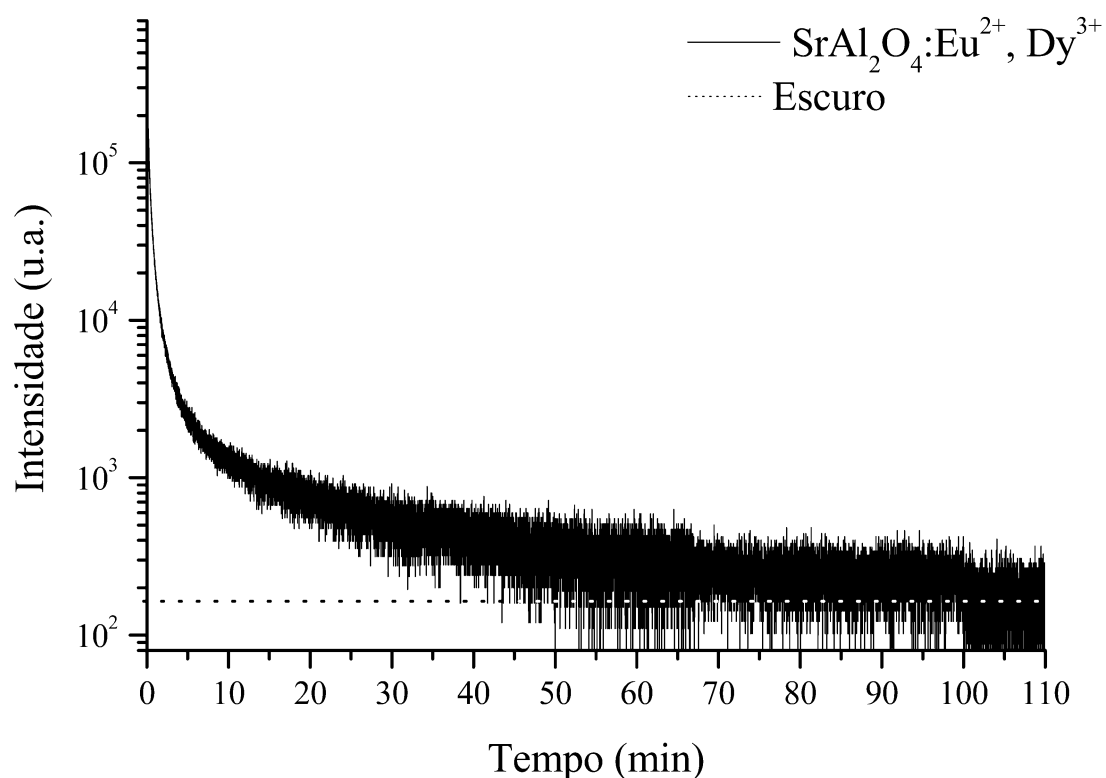


Figura 4.11 – Curvas de decaimento de luminescência do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método sol-gel proteico.

4.9. Fluorescência de raios X

Na tabela 4.1 é possível visualizar o resultado da análise química das fritas por fluorescência de raios X.

Tabela 4.1 – Análise química das fritas adquiridas, feita por fluorescência de raios X

Elemento	O	Si	Al	Ca	Zn	K	Na	Mg	Ba	Fe	Zr	Pb	Sr	Ti	Rb
Massa (%)	43,91	27,84	6,19	7,55	7,46	4,23	1,53	0,36	0,46	0,11	0,11	0,12	<0,1	<0,1	<0,1

O resultado da tabela 4.1 indica quantidades expressivas de silício, alumínio, cálcio, zinco e potássio, e quantidades menores de outros elementos. Estas concentrações estão de acordo com os resultados de análise química de fritas disponíveis na literatura [69, 105, 106]. A quantidade relativa de seus óxidos varia de frita para frita a depender do que se deseja na indústria, sendo que a introdução de um óxido ou retirada de outro

implica em variação do ponto de fusão, diferentes temperaturas de transição vítrea (T_g) e, consequentemente, curvas de análise térmica diversas. A análise química permite afirmar que a introdução do pigmento de aluminato de estrôncio $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ nesse tipo de fritas não deve causar muitas alterações no comportamento térmico desta mistura, já que o pigmento é um óxido e os principais metais que o constituem já estão presentes em concentrações razoáveis na própria fritas.

4.10. DTA/TG de fritas e pigmento

As curvas normalizadas de *DTA* e *TG* das fritas, do pigmento final e da mistura entre fritas e pigmento em várias razões em massa são apresentadas na figura 4.12 e na figura 4.13, respectivamente. É possível perceber que não ocorrem novas reações químicas com a adição do pigmento à fritas, assim como não são observadas diferenças significativas na perda de massa. Os eventos térmicos que aparecem nas curvas de *DTA* estão aproximadamente nas mesmas regiões de temperatura, variando apenas de intensidade, dependendo da concentração do pigmento em relação à fritas. Estes resultados indicam que a adição do pigmento a fritas se comporta como uma mistura física e as reações que ocorrem durante o aquecimento se processam quase que da mesma forma com ou sem a adição do pigmento.

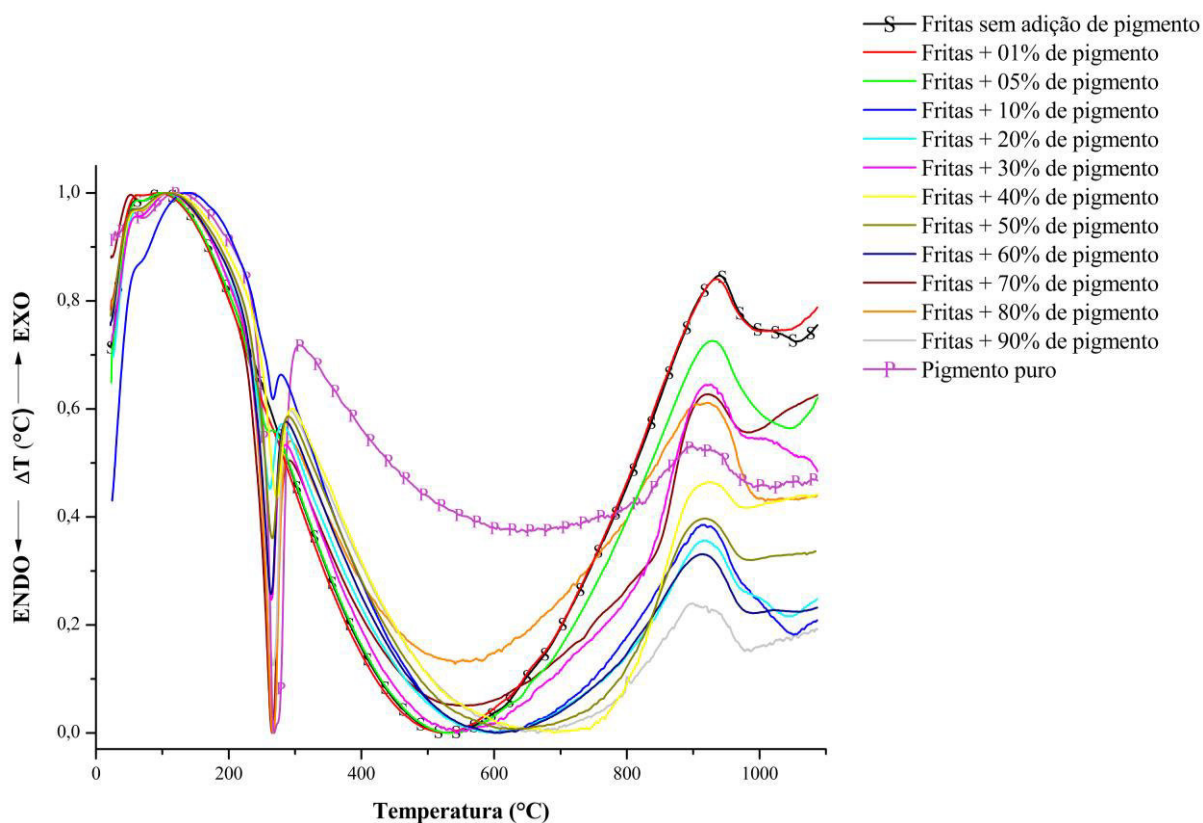


Figura 4.12 – Curvas de DTA das fritas, do pigmento de aluminato de estrôncio e de misturas entre ambos em diferentes razões em massa.

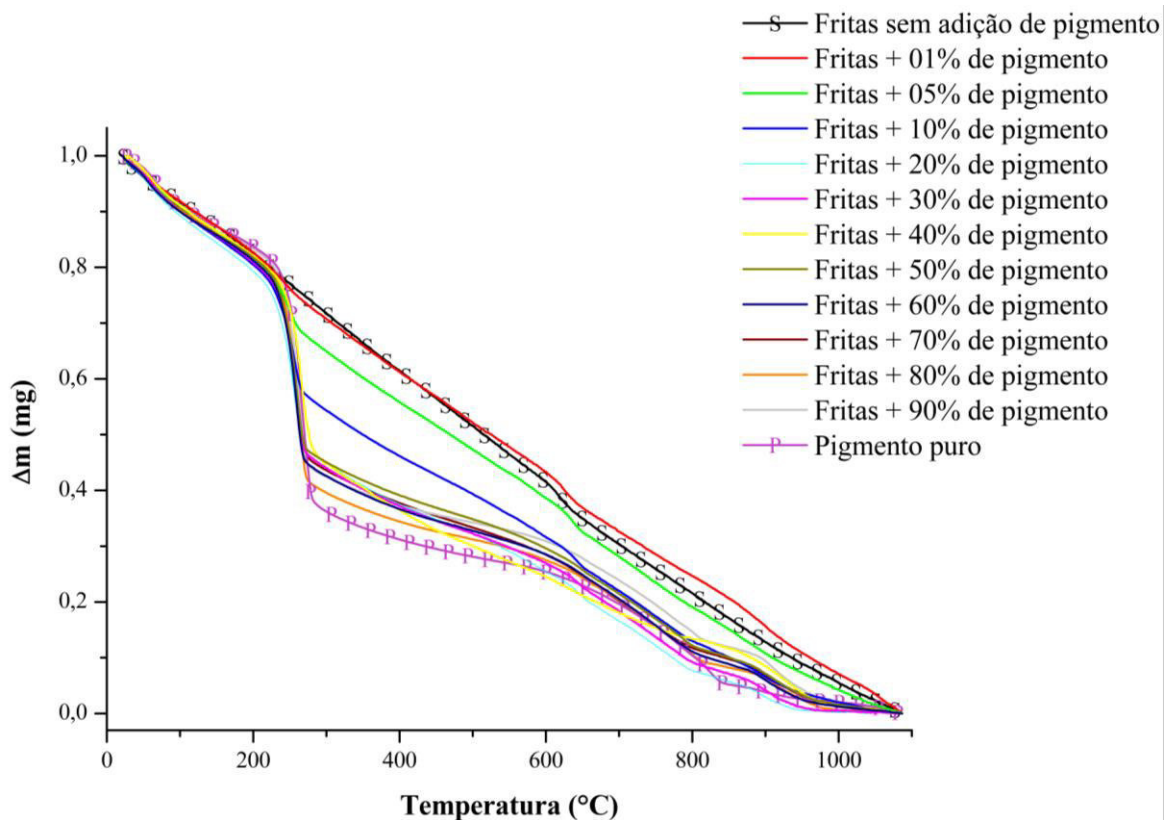


Figura 4.13 – Curvas de TG das fritas, do pigmento de aluminato de estrôncio e de misturas entre ambos em diferentes razões em massa.

4.11. Aplicação do pigmento em placas cerâmicas

O aluminato de estrôncio antes e após a sinterização a laser foi misturado às fritas em proporção de 1:1 e adicionado à superfície de placas cerâmicas argilosas, conforme previamente descrito no capítulo 3. As placas, previamente cobertas por engobe, juntamente com as misturas depositadas, foram levadas ao forno de queima rápida, por meio do qual foi possível obter o resultado mostrado na figura 4.14. Esteticamente, na presença de luz, o resultado obtido foi satisfatório, uma vez que a aparência visual da peça cerâmica em nada se diferencia de placas comercialmente vendidas. As peças mostravam bons acabamentos, boa impermeabilização superficial e total fundição das fritas.



Figura 4.14 – Peça cerâmica com área superficial de 2cm² no qual foi depositada uma mistura física de fritas e aluminato de estrôncio na proporção de 1:1 em massa após queima em forno elétrico

Quando expostas à luz ultravioleta, as peças exibiam resposta luminescente nas cores vermelho e verde, correspondentes à emissão dos íons de európio trivalentes e divalentes respectivamente. O resultado da exposição das placas cerâmicas à luz UV em ambiente escuro é importante por mostrar a aplicabilidade do pigmento na produção de placas cerâmicas para revestimentos de pavimentos e fachadas e pode ser visualizado por meio da figura 4.15.

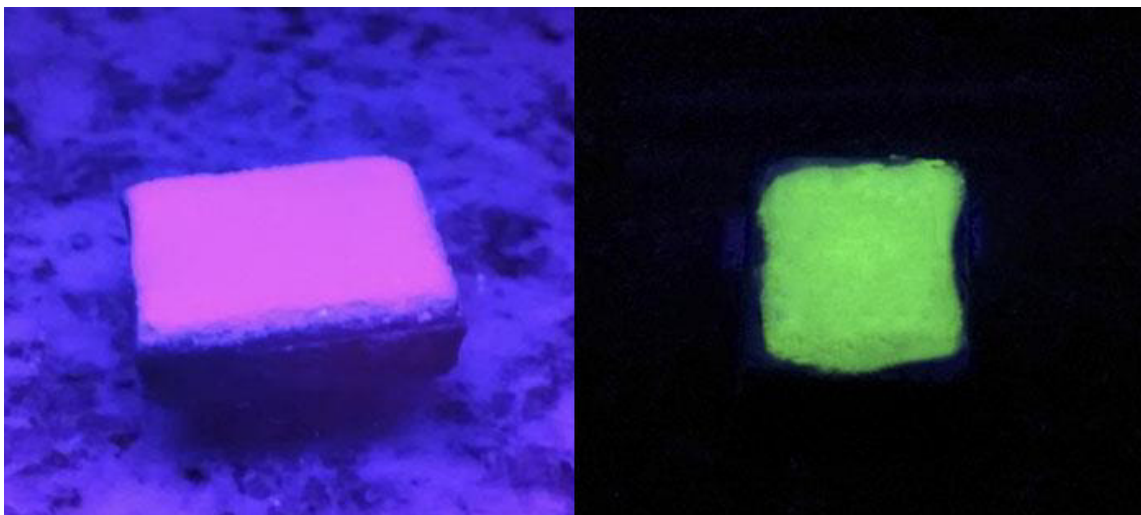


Figura 4.15 – Resultado da aplicação de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ antes (a) e após a sinterização a laser (b) em placas cerâmicas para revestimentos

Capítulo 5 - Conclusões

5. CONCLUSÕES

O método alternativo sol-gel proteico foi eficiente na produção de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$, uma vez que a estequiometria desejada foi obtida, como confirmaram os resultados de DRX, embora com uma pequena concentração de fase indesejada de $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ e uma concentração razoável da fase hexagonal do SrAl_2O_4 antes da sinterização a laser. A sinterização a laser se mostrou uma etapa eficiente, eliminando tanto a fase hexagonal quanto a fase $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ e atuando na redução do európio trivalente presente inicialmente.

Por meio dos métodos de DTA e TG, utilizados na análise térmica dos precursores do aluminato, foi possível verificar que essa rota alternativa possibilita a cristalização do SrAl_2O_4 em aproximadamente 1060 °C, o que é uma vantagem do método, já que emprega menores temperaturas de síntese quando comparado a síntese de estado sólido, que emprega temperaturas de até 1600 °C.

Por EDL foi possível constatar a formação de material nanométrico, com evidente presença de partículas maiores, o que foi confirmado através das micrografias de MEV das amostras antes e após a sinterização. Micrografias da superfície de fratura de uma pastilha sinterizada mostraram que o formato e tamanho das partículas antes da sinterização podem contribuir para maior densificação do corpo cerâmico após o tratamento térmico a laser, podendo gerar ainda outros tipos de aplicação.

Resultados da caracterização óptica por fotoluminescência revelaram a eficiência da sinterização a laser de CO_2 na redução do európio do estado trivalente para o divalente, uma vez que a amostra antes da sinterização apresentou linhas de emissão características do Eu^{3+} , com emissão mais intensa quando excitada em 265 nm, e após o tratamento a laser apresentou bandas de emissão características do Eu^{2+} , com máxima emissão quando a amostra é excitada em 350 nm, porém com linhas pouco intensas de emissão características de Eu^{3+} . A medida do tempo de decaimento da luminescência mostrou que a luminescência da amostra persiste por até aproximadamente 100 minutos após ser excitada.

Por meio dos resultados de DTA e TG de fritas, com composição estimada através de FRX, do pigmento e da mistura entre fritas e pigmentos em diferentes proporções, tornou-se possível verificar que há uma boa compatibilidade do pigmento com a frita, podendo o mesmo ser aplicado em placas cerâmicas utilizadas para revestimento de fachadas e pavimentos.

Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Produzir amostras com fase única de SrAl_2O_4 monoclinica;
- Estudar mecanismo de luminescência para amostras dopadas com outros terras raras;
- Realizar medidas de difração de raios X no modo Step Scan e refinar seus resultados pelo método de Rietveld para maior confiabilidade da estatística de proporção de fases;
- Propor uma rota de aplicação do pigmento em peças de revestimentos cerâmico que se adeque ao processo já utilizado na indústria cerâmica por meio da produção de esmaltes e que resulte melhores propriedades estéticas para produção de produtos vendáveis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BLEEKER, E. A. J., DE JONG, W. H., GEERTSMA, R. E., *et al.*, “Considerations on the EU definition of a nanomaterial: science to support policy making”, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, v. 65, n. 1, pp. 119-25, 2013.
- [2] TIAN, J., XU, J., ZHU, F., *et al.*, “Application of nanomaterials in sample preparation.”, *J. Chromatogr. A*, v. 1300, pp. 2-16, 2013.
- [3] QUINA, F., “Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos”, *Quim. Nova*, v. 27, n. 6, pp. 1028–1029, 2004.
- [4] FERNANDES, M., FILGUEIRAS, C., “Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro-desafios)”, *Quim. Nova*, v. 31, n. 8, pp. 2205-2213, 2008.
- [5] RONDA, C., SRIVASTAVA, A., “Luminescence Science and Display Materials”, 2006.
Disponível em:
http://www.electrochem.org/dl/interface/spr/spr06/spr06_p55-57.pdf. Acessado em 10 de junho de 2014.
- [6] SCHOONMAN, J., “Nanostructured materials in solid state ionics”, *Solid State Ionics*, v. 135, n. 1-4, pp. 5-19, 2000.
- [7] KOWATARI, M., KOYAMA, D., SATOH, Y., *et al.*, “The Luminescence from a Long Lasting Phosphor Exposed to Alpha, Beta, and Gamma Rays”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, v. 39, n. 12, pp. 1251-1259, 2002.
- [8] WANG, J., SU, Q., WANG, S., “Blue and red long lasting phosphorescence (LLP) in β -Zn₃(PO₄)₂: Mn²⁺, Zr⁴⁺”, *J. Phys. Chem. Solids*, v. 66, pp. 1171-1176, 2005.
- [9] VAN DEN EECKHOUT, K., SMET, P. F., POELMAN, D., “Persistent Luminescence in Eu²⁺-Doped Compounds: A Review”, *Materials (Basel)*, v. 3, n. 4, pp. 2536-2566, 2010.
- [10] MATSUZAWA, T., “A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 143, n. 8, p. 2670, 1996.
- [11] Montes, P. J. R., *Produção e caracterização de nanopós fosforescentes dopados com íons terras raras*. Tese de D. Sc., Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, Brasil, 2009.
- [12] CLABAU, F., ROCQUEFELTE, X., JOBIC, S., *et al.*, “Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu²⁺-Doped SrAl₂O₄ with Codopants Dy³⁺ and B³⁺”, *Chem. Mater.*, v. 17, n. 15, pp. 3904-3912,

2005.

- [13] ITO, S., BANNO, S., SUZUKI, S., *et al.*, “Phase transition in SrAl_2O_4 ”, *Zeitschrift fur Phys. Chemie - Frankfurt*, v. 105, n. 3-4, pp. 173-178, 1977.
- [14] AVDEEV, M., YAKOVLEV, S., YAREMCHENKO, A. A., *et al.*, “Transitions between $\text{P}2_1$, $\text{P}6_3(\sqrt{3}\text{A})$, and $\text{P}6_322$ modifications of SrAl_2O_4 by in situ high-temperature X-ray and neutron diffraction”, *J. Solid State Chem.*, v. 180, n. 12, pp. 3535-3544, 2007.
- [15] SCHULZE, A. R., MUELLER-BUSCHBAUM, H., “Compound Formation $\text{MeO}:\text{M}_2\text{O}_3$. IV. Structure of Monoclinic Strontium Aluminum Oxide SrAl_2O_4 ”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, v. 475, n. 4, pp. 205-210, 1981.
- [16] ZURBA, N. K., *Luminescência persistente de nanoarames e cápsulas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce(III)}$, Dy, Eu para pessoas com deficiências: nano-emergência*. Tese de D. Sc., Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2010.
- [17] REZENDE, M. V., *Estudo dos defeitos gerados por metais substitucionais nos aluminatos de estrôncio através da simulação computacional*. Tese de M. Sc., Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, Brasil, 2008.
- [18] JHA, P., CHANDRA, B. P., “Impulsive excitation of mechanoluminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy phosphors prepared by solid state reaction technique in reduction atmosphere”, *J. Lumin.*, v. 143, pp. 280-287, 2013.
- [19] KARABULUT, Y., CANIMOGLU, A., KOTAN, Z., *et al.*, “Luminescence of dysprosium doped strontium aluminate phosphors by codoping with manganese ion”, *J. Alloys Compd.*, v. 583, pp. 91-95, 2014.
- [20] LU, C.-H., CHEN, S.-Y., HSU, C.-H., “Nanosized strontium aluminate phosphors prepared via a reverse microemulsion route”, *Mater. Sci. Eng. B*, v. 140, n. 3, pp. 218-221, 2007.
- [21] XIAO, L., XIAO, Q., LIU, Y., “Preparation and characterization of flower-like $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors by sol-gel process”, *J. Rare Earths*, v. 29, n. 1, pp. 39-43, 2011.
- [22] ISHIGAKI, T., MIZUSHINA, H., UEMATSU, K., *et al.*, “Microwave synthesis technique for long phosphorescence phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ using carbon reduction”, *Mater. Sci. Eng. B*, v. 173, n. 1-3, pp. 109-112, 2010.
- [23] CHOUBEY, A. K., BRAHME, N., BISEN, D. P., “Mechanoluminescence by Impulsive Deformation and Photoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ Phosphor Prepared by Combustion Synthesis”, *Phys. Procedia*, v. 29, pp. 104-108, 2012.

- [24] ZOLLFRANK, C., GRUBER, S., BATENTSCHUK, M., *et al.*, “Synthesis of Eu-doped SrAl_2O_4 nanophosphors by CO_2 laser vaporization”, *Acta Mater.*, v. 61, n. 19, pp. 7133-7141, 2013.
- [25] BÜNZLI, J. C. G., CHOPPIN, G. R., *Lanthanide probes in life, chemical, and earth sciences: theory and practice*. Amsterdam, Elsevier, 1989.
- [26] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, *Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations 2005*. 2005.
- [27] COTTON, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*. England, John Wiley & Sons, 2006.
- [28] CHAN, W. T. K., WONG, W.-T., “A brief introduction to transition metals in unusual oxidation states”, *Polyhedron*, v. 52, pp. 43-61, 2013.
- [29] SANTANA, G. DA C., *Estudo das propriedades dos cintiladores cerâmicos de Germanato de Bismuto dopado com terras raras*. Tese de M. Sc., Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, Brasil, 2009.
- [30] MOELLER, T., *The Chemistry of the Lanthanides*. Great Britain, Reinhold Publishing Corporation, 1963.
- [31] ZARZYCKI, J., “Past and present of sol-gel science and technology”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, v. 8, n. 1-3, pp. 17-22, 1997.
- [32] SEGAL, D., “Chemical synthesis of ceramic materials”, *J. Mater. Chem.*, v. 7, n. 8, pp. 1297-1305, 1997.
- [33] CICILLINI, S. A., *Síntese e caracterização de compostos de terras raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante*. Tese de D. Sc., USP, São Paulo, Brasil, 2006.
- [34] SEGAL, D., *Chemical synthesis of advanced ceramics materials*. 1 ed., New York, Cambridge University Press, 1991.
- [35] CUNHA, G. DA C., ROMÃO, L. P. C., MACEDO, Z. S., “Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances,” *Powder Technol.*, v. 254, pp. 344-351, 2014.
- [36] FARAMARZI, M. A., SADIGHI, A., “Insights into biogenic and chemical production of inorganic nanomaterials and nanostructures”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 189-190, pp. 1-20, 2013.
- [37] RAGUPATHI, C., KENNEDY, L. J., VIJAYA, J. J., “A new approach: Synthesis, characterization and optical studies of nano-zinc aluminate,” *Adv. Powder Technol.*, v. 25, n. 1, pp. 267-273, 2014.

- [38] AIN SAMAT, N., MD NOR, R., “Sol-gel synthesis of zinc oxide nanoparticles using Citrus aurantifolia extracts”, *Ceram. Int.*, v. 39, pp. S545-S548, 2013.
- [39] KAOWPHONG, S., “Biomolecule-assisted hydrothermal synthesis of silver bismuth sulfide with nanostructures”, *J. Solid State Chem.*, v. 189, pp. 108-111, 2012.
- [40] LITVIN, V. A., MINAEV, B. F., “The size-controllable, one-step synthesis and characterization of gold nanoparticles protected by synthetic humic substances”, *Mater. Chem. Phys.*, v. 144, n. 1-2, pp. 168-178, 2014.
- [41] MONTES, P. J. R., VALERIO, M. E. G., AZEVEDO, G. DE M., “Radioluminescence and X-ray excited optical luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ nanopowders,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, v. 266, pp. 2923-2927, 2008.
- [42] GOMES, M. A., VALERIO, M. E. G., MACEDO, Z. S., “Particle Size Control of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ Prepared via a Coconut Water-Assisted Sol-Gel Method”, *J. Nanomater.*, v. 2011, pp. 1-6, 2011.
- [43] REZENDE, M. V. S., MONTES, P. J. R., VALERIO, M. E. G., “X-ray excited optical luminescence of Ce-doped BaAl_2O_4 ”, *J. Lumin.*, v. 132, n. 5, pp. 1106-1111, 2012.
- [44] LIMA, H. R. B. R., NASCIMENTO, D. S., BISPO, G. F. C., *et al.*, “Production and characterization of spodumene dosimetric pellets prepared by a sol-gel route”, *Radiat. Phys. Chem.*, v. 104, pp. 93-99, 2014.
- [45] TEIXEIRA, V. C., MONTES, P. J. R., VALERIO, M. E. G., “Structural and optical characterizations of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{:Ce}^{3+}$, Mn^{2+} nanoparticles produced via a hybrid route”, *Opt. Mater. (Amst.)*, v. 36, pp. 1580-1590, 2014.
- [46] MACEDO, M. A., SASAKI, J. M., “*Patente Nº INPI 0203876-5*”, 1998.
- [47] NOGUEIRA, A. L. C., SOUZA, G. C., ALVES, O. M. B., *et al.*, “Avaliação sensorial da água de coco (*Cocos nucifera* L) in natura e processada”, *Rev. Biol. e Ciências da Terra*, v. 4, n. 2, 2004.
- [48] TEIXEIRA, V. C., *Produção e caracterização de aluminossilicatos luminescentes para aplicações industriais*. Tese de M. Sc., Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, Brasil, 2010.
- [49] NELSON, D. L., COX, M. M., *Princípios de bioquímica de Lehninger*. 5 ed. Sarvier, 2011.
- [50] ARAGÃO, W. M., ISBERNER, I. V., CRUZ, E. M. O., *Água de coco*. 1 ed.

- Aracaju, Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2001.
- [51] VARELA, H., HUGUENIN, F., MALTA, M., *et al.*, “Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio”, *Quim. Nova*, v. 25, n. 2, pp. 287-299, 2002.
 - [52] LAKOWICZ, J. R., “Principles of fluorescence spectroscopy”. In *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3 ed., New York, USA, Springer, 2010.
 - [53] WINNISCHOFER, H., ARAÚJO, M. P. DE, JÚNIOR, L. C. D., *et al.*, “Simulação Monte Carlo no ensino de luminescência e cinética de decaimento de estados excitados”, *Quim. Nov.*, v. 33, n. 1, pp. 225-228, 2010.
 - [54] Santos, C., *Influência das fases hexagonal e monoclinica do $SrAl_2O_4$ nas propriedades ópticas de nanopós dopados com Eu e Dy*. Tese de M. Sc., Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, Brasil, 2012.
 - [55] BLASSE, G., GRABMAIER, B. C., *Luminescent Materials*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1994.
 - [56] SMET, P. F., POELMAN, D., HEHLEN, M. P., “Focus issue introduction: persistent phosphors”, *Opt. Mater. Express*, v. 2, n. 4, pp. 452-454, 2012.
 - [57] HÖLSÄ, J., “Persistent luminescence beats the afterglow: 400 years of persistent luminescence”, *Electrochemical Soc. Interface*, v. 18, n. 4, pp. 42-45, 2009.
 - [58] LASTUSAARI, M., LAAMANEN, T., MALKAMÄKI, M., *et al.*, “The Bologna Stone: history’s first persistent luminescent material”, *Eur. J. Mineral.*, v. 24, n. 5, pp. 885-890, 2012.
 - [59] BRITO, H. F., HÖLSÄ, J., LAAMANEN, T., *et al.*, “Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work,” *Opt. Mater. Express*, v. 2, n. 4, p. 371, 2012.
 - [60] JOHNSON, R. P., “Luminescence of Sulphide and Silicate Phosphors” *J. Opt. Soc. Am.*, v. 29, n. 9, pp. 387-391, 1939.
 - [61] DORENBOS, P., “Mechanism of persistent luminescence in $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}; Dy^{3+}$ ”, *Phys. Status Solidi*, v. 242, n. 1, pp. R7-R9, 2005.
 - [62] AITASALO, T., HÖLSÄ, J., JUNGNER, H., *et al.*, “Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -Doped Calcium Aluminates, $CaAl_2O_4:Eu^{2+}, R^{3+}$ ”, *J. Phys. Chem. B*, v. 110, n. 10, pp. 4589-4598, 2006.
 - [63] ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br/#!portfolio-2015/c237z>. Acessado em 20 de janeiro de 2016.

- [64] ESQUIVEL, J. F. T., *Avaliação do uso de revestimentos cerâmicos de fachada em edifícios residenciais multifamiliares em São Paulo: estudo de caso região Sul - 1994 - 1998*. Tese de M. Sc. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2001.
- [65] BAUCIA JR., J. A., KOSHIMIZU, L., GIBERTONI, C., *et al.*, “Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato”, *Cerâmica*, v. 56, pp. 262-272, 2010.
- [66] CAVALCANTE, R. F., NASCIMENTO, R. M., PASKOCIMAS, C. A., *et al.*, “Utilização do resíduo da extração de esmeraldas em uma formulação de massa de revestimento cerâmico”, *Cerâmica*, v. 58, pp. 158-164, 2012.
- [67] DAL BÓ, M., MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O., *et al.*, “Efeito das propriedades dos esmaltes e engobes sobre a curvatura de revestimentos cerâmicos,” *Cerâmica*, v. 58, pp. 118-125, 2012.
- [68] SANTOS, G. R., MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O., “Desenvolvimento de uma Metodologia para o Acompanhamento da Evolução do Amadurecimento de Engobes Durante a Queima”, *Cerâmica Ind.*, v. 12, n. 5, pp. 22-27, 2007.
- [69] SANTOS, S. F., ANDRADE, M. C., FRANÇA, S. C. A., *et al.*, “Estudo colorimétrico de fritas feldspáticas,” *Cerâmica*, v. 56, pp. 9-14, 2010.
- [70] FERRARI, K. R., *Aspectos ambientais do processo de fabricação de placas de revestimento cerâmico (via úmida), com ênfase nos efluentes líquidos*. Tese de D. Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2000.
- [71] EPPLER, R. A., EPPLER, D. R., *Glazes and glass coatings*. 1 ed. Ohio, USA, The American Ceramic Society, 2000.
- [72] SÁNCHEZ, E., “Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos”, *Cerâmica Ind.*, v. 2, pp. 32-40, 1997.
- [73] BONDIOLI, F., MANFREDINI, T., OLIVEIRA, A. P. N., “Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial”, *Cerâmica Ind.*, v. 3, pp. 13-17, 1998.
- [74] DELLA, V. P., *Síntese e caracterização do pigmento cerâmico de hematite, obtida a partir de carepa de aço, encapsulada em sílica amorfa obtida a partir de casca de arroz*. Tese de D. Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2005.
- [75] QUINELATO, A. L., LONGO, E., LEITE, E. R., *et al.*, “Synthesis and sintering of ZrO₂-CeO₂ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process”, *J. Mater. Sci.*, v. 36, pp. 3825-3830, 2001.

- [76] COSTA, M. G. C., Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos: Processamento e desenvolvimento de cor. Tese de D. Sc., Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2009.
- [77] BUXBAUM, G., PFAFF, G., *Industrial Inorganic Pigments*. 3 ed, 2005.
- [78] SILVA, R. F. L., Influência do contra-íon molibdênio nas propriedades do pigmento SnO₂-Cr. Tese de M. Sc., Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil, 2008.
- [79] GERMAN, R. M., *Sintering: Theory and practice*. v. 1. John Wiley & Sons, 1996.
- [80] CHINELATTO, A. S. A., *Sinterização de pós ultra finos de alumina para obtenção de cerâmicas densas e com pequenos tamanhos de grãos*. Tese de D. Sc., Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil, 2002.
- [81] JESUS, L. M., SANTOS, J. C. A., SAMPAIO, D. V., *et al.*, “Polymeric synthesis and conventional versus laser sintering of CaCu₃Ti₄O₁₂ electroceramics: (micro)structures, phase development and dielectric properties”, *J. Alloys Compd.*, v. 654, pp. 482-490, 2016.
- [82] OLIVEIRA, T. C. DE, SILVA, M. S. DA, JESUS, L. M., *et al.*, “Laser sintering and radioluminescence emission of pure and doped Y₂O₃ ceramics”, *Ceram. Int.*, v. 40, pp. 16209-16212, 2014.
- [83] SILVA, M. S., SOUZA, S. T., SAMPAIO, D. V., *et al.*, “Conductive atomic force microscopy characterization of PTCR-BaTiO₃ laser-sintered ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 36, n. 6, pp. 1385-1389, 2016.
- [84] HATAKEYAMA, T., LIU, Z., *Handbook of thermal analysis*. 1998.
- [85] TOLAN, M., “Über eine neue Art von Strahlen”, *Phys. unserer Zeit*, v. 41, n. 2, p. 55, 2010.
- [86] EPP, J., *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. 1 ed., Elsevier, 2016.
- [87] MENESES, C. T., *Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X*. Tese de D. Sc., Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil, 2008.
- [88] PECORA, R., *Dynamic light scattering - Applications of photon correlation spectroscopy*. 1 ed., New York, Springer, 1985.
- [89] LTD., M. I., “Zetasizer Nano Series user manual”, 2013. Disponível em: <http://www.malvern.com/Assets/Zetasizer-Nano-user-manual-English-MAN0485-1-1.pdf>. Acessado em 12 de dezembro de 2015.

- [90] LTD., M. I. <http://www.malvern.com/en/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs/default.aspx>. Disponível em: <http://www.malvern.com/en/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs/default.aspx>. Acessado em 02 de novembro de 2016.
- [91] REIMER, L., *Scanning Electron Microscopy - Physics of image formation and microanalysis*. 2 ed., v. 45, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1998.
- [92] FOX, M. A., *Optical properties of solids*. 1 ed., New York, Oxford University Press, 2001.
- [93] ISS. Disponível em: http://www.iss.com/resources/pdf/datasheets/ISS_PC1_DataSheet.pdf. Acessado em 25 de fevereiro de 2016.
- [94] BECKHOFF, B., KANGIESSER, B., LANGHOFF, N., *et al.*, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. V. 128. 2006.
- [95] SUN, W.-Z., CHEN, Y.-H., WU, L.-E., *et al.*, “Phase composition and luminescent properties of strontium aluminate long persistence phosphor synthesized by combustion synthesis method with different Sr/Al ratios”, *Rare Met.*, v. 32, n. 4, pp. 414-419, 2013.
- [96] TEIXEIRA, V. C., *Síntese e caracterização de cintiladores de aluminossilicatos nanoestruturados, dopados com Ce^{3+} , Eu^{3+} e Mn^{2+}* . Tese de D. Sc., Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, Brasil, 2014.
- [97] ESCRIBANO, P., MARCHAL, M., SANJUÁN, M. L., *et al.*, “Low-temperature synthesis of $SrAl_2O_4$ by a modified sol-gel route: XRD and Raman characterization”, *J. Solid State Chem.*, v. 178, n. 6, pp. 1978-1987, 2005.
- [98] Henderson, C. M. B., Taylor, D., “The Structural Behaviour of the Nepheline Family: (1) Sr and Ba Aluminates (MA_2O_4)”, *Mineral. Mag.*, v. 45, n. 337, pp. 111-127, 1982.
- [99] LIM, J., YEAP, S. P., CHE, H. X., *et al.*, “Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering”, *Nanoscale Res. Lett.*, v. 8, n. 1, p. 381, 2013.
- [100] BABICK, F., GROPP, S., KÄTZEL, U., *et al.*, “Dynamic light scattering of dispersed fumed silica aggregates”, *Powder Technol.*, v. 217, pp. 39-45, 2012.
- [101] MONTES, P. J. R., VALERIO, M. E. G., “Radioluminescence properties of rare earths doped $SrAl_2O_4$ nanopowders”, *J. Lumin.*, v. 130, n. 8, pp. 1525-1530, 2010.
- [102] BINNEMANS, K., “Interpretation of europium(III) spectra”, *Coord. Chem. Rev.*,

v. 295, pp. 1-45, 2015.

- [103] TERRASCHKE, H., SUTA, M., ADLUNG, M., *et al.*, “SrAl₂O₄:Eu²⁺(,Dy³⁺) Nanosized Particles: Synthesis and Interpretation of Temperature-Dependent Optical Properties”, *J. Spectrosc.*, v. 2015, 2015.
- [104] QIU, Z., ZHOU, Y., LÜ, M., *et al.*, “Combustion synthesis of long-persistent luminescent MAI₂O₄: Eu²⁺, R³⁺ (M=Sr, Ba, Ca, R=Dy, Nd and La) nanoparticles and luminescence mechanism research”, *Acta Mater.*, v. 55, n. 8, pp. 2615-2620, 2007.
- [105] ALBERT, E. B., PLA, J. L., ABAD, M. D. N., *et al.*, “Potencialidad de un residuo de frita procedente del sector cerámico como materia prima para la producción de material vitrocerámico”, *Boletín la Soc. Española Ceràmica y Vidr.*, v. 54, n. 3, pp. 101-108, 2015.
- [106] NANDI, V. S., RAUPP-PEREIRA, F., MONTEDO, O. R. K., *et al.*, “The use of ceramic sludge and recycled glass to obtain engobes for manufacturing ceramic tiles”, *J. Clean. Prod.*, v. 86, pp. 461-470, 2015.